

ÜBER DEN EINFLUSS DER KOMPLEXBILDUNG AUF DIE SUBSTANTIVITÄT

EIN BEITRAG ZUR
KENNTNIS KOMPLEXBILDENDER
AZOFARBSTOFFE

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

PHILOSOPHISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT
DER UNIVERSITÄT BASEL

VON

HERMANN BURKHARD
AUS BASEL UND SUMISWALD (BERN)



BUCHDRUCKEREI VOGT-SCHILD AG, SOLOTHURN

1955

Genehmigt von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. H. Erlenmeyer und Dr. R. Wizinger.

Basel, 7. Dezember 1954.

E. Baldinger, Dekan.



Meinen lieben Eltern in Dankbarkeit
gewidmet

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. R. Wizinger für sein Wohlwollen und seine mir während der Ausarbeitung und Abfassung dieser Arbeit zuteil gewordene Unterstützung herzlich zu danken.

INHALT

Theoretischer Teil Seite 7

Experimenteller Teil Seite 77



Digitized by the Internet Archive
in 2026

THEORETISCHER TEIL

I.

Unter Substantivität versteht man die Eigenschaft einer Verbindung, in der Regel eines Farbstoffs, aus wässriger Lösung direkt auf Baumwolle aufzuziehen. Dieses Aufziehvermögen hat, da ja die Baumwolle mit einer Jahresproduktion von 5,5 Millionen Tonnen die wichtigste Textilfaser darstellt, wirtschaftlich eine eminente Bedeutung, die noch dadurch gesteigert wird, daß die meisten substantiven Farbstoffe ätzbar sind, was vielseitige Anwendung im Zeugdruck ermöglicht.

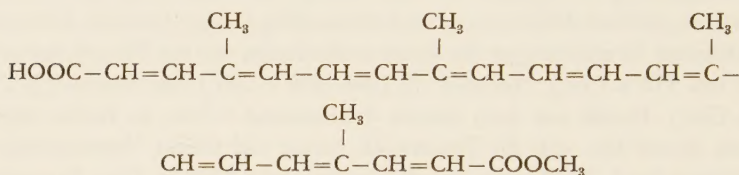
Die Verwendung der Baumwolle, d.h. der aus den Samenhaaren der Pflanzengattung *Gossypium* aus der Familie der *Malvaceae* gewonnenen Fasern, in größtem Maßstabe ist verhältnismäßig jungen Datums. Die ersten schriftlichen Erwähnungen der Baumwolle finden wir bei Theophrastus [1] (geb. um 372 v. Chr.), Herodot [2] (484–408 v. Chr.) und Plinius [3] (23–79 n. Chr.). Funde aus dem dritten Jahrtausend v. Chr. in Indien weisen jedoch darauf hin, daß die Baumwolle schon viel früher Verwendung als Textilfaser fand. In Europa wurde um das Jahr 1320 in Ulm Baumwolle versponnen und verwoben [4]. Bei den verhältnismäßig hohen Preisen konnte die Baumwolle aber im Mittelalter den Wettbewerb mit Leinen und Wolle nicht aufnehmen, umsoweniger, als man die im Verhältnis zu den bisher bekannten Flachs- und Leinenfasern sehr kurzen Fasern nur zu lockerem Schußgarn verspinnen konnte. Für die Kette der Baumwollstoffe, z. B. der Ulmer Barchente, war man auf Leinen angewiesen. Die Datierung des Beginns der Baumwollverarbeitung in Amerika ist ebenfalls unsicher. Auf jeden Fall begegneten schon Kolumbus bei den Azteken in Mittelamerika und Pizarro bei den Inkas in Peru der Verwendung von Baumwolle, die ihnen von Europa her schon bekannt war.

Die verschiedenen Erfindungen des 18. Jahrhunderts (1764 erste Spinnmaschine durch James Hargreave, 1785 erster mechanischer Webstuhl durch Edmund Cartwright, 1789 Dampfmaschine durch James Watt) brachten einen erheblichen Aufschwung der Textilindustrie; nicht nur für die Baumwolle, sondern auch für die anderen Gespinnstfasern. Die ausschlaggebende Erfindung für die allgemeine Verwendung der Baumwolle war die Konstruktion der Sägeentkernungsmaschine durch Eli Whitney im Jahre 1794. Erst diese schnell arbeitende Maschine gestattete die gewaltige Ausdehnung

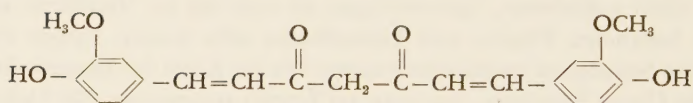
der amerikanischen Baumwollplantagen, da die Aufbringung der nötigen Arbeitskräfte für die bis dahin angewandte Handentkernung auch in Amerika ein Ding der Unmöglichkeit gewesen wäre.

Durch die gewaltige Zunahme des Baumwollbedarfs – die Baumwolle deckt heute 75 % des Textilbedarfs der Welt – stellte sich das Problem eines rationellen Färbeverfahrens dieser Fasern immer dringender.

Die Herstellung künstlicher organischer Farbstoffe setzte Mitte letzten Jahrhunderts ein. Vorher war man auf Naturfarbstoffe angewiesen, die dem Pflanzen-, Tier- und Mineralreich entnommen wurden. Es war damals mit Ausnahme des Bixins oder Orleanfarbstoffes (aus *Bixa orellana*) und des Curcumins (aus *Genista tinctoria* und *Soja hispida*) in Europa kein direktziehender Farbstoff bekannt. Allerdings besaßen die Chinesen im Lo-cau oder chinesisch Grün einen substantiven grünen Farbstoff, doch kamen erst im Laufe des 19. Jahrhunderts spärliche Berichte darüber nach Europa. Die Konstitution des Lo-cau ist auch heute noch nicht aufgeklärt. Hauptbestandteil ist die blaue substantive Lo-caon-Säure, die zusammen mit einem oder mehreren gelben Begleitfarbstoffen das Grün ergibt.



Bixin



Curcumin

Das Bixin und Curcumin liefern zwar schöne, aber leider unechte orangefarbene, bzw. gelbe Töne. Zum Echtfärben war man daher auf beizenziehende Farbstoffe sowie den Küpenfarbstoff Indigo (aus *Isatis tinctoria* und *Indigofera tinctoria*) angewiesen. Beim Färben mit beizenziehenden Farbstoffen mußte die Baumwolle durch ein außerordentlich umständliches Verfahren mit ranzigem Öl und Pottasche vorbehandelt werden; daran schloß sich die Fixierung der eigentlichen Metallbeize mit bestimmten, hydrolisierbaren Salzen des Aluminiums, Eisens, Zinns und später des Chroms an. Schließlich folgte das Entwickeln der Metallkomplexe auf der Faser mit den in

Wasser vielfach nur schwer löslichen Farbstoffen. Und endlich kam noch eine Reihe von Prozessen, die dazu dienten, den Farbton klarer und feuriger zu gestalten, vor allem in der Alizarinfärberei.

Von den beizenziehenden Farbstoffen der alten Zeit ist das Alizarin weit- aus am wichtigsten gewesen. Es liefert in Form seines Aluminiumcalcium- komplexes das auch heute noch an Schönheit und Echtheit unübertroffene Türkischrot. Mit Eisenbeize wurde ein stumpfes Lila, mit Chrombeize ein Schokoladebraun erzielt. Wenn auch späterhin mit dem sogenannten Neu- rot-Verfahren mit Türkischrotöl die Zahl der Arbeitsgänge von 19 auf 7 erniedrigt werden konnte, so blieb doch das Färben mit beizenziehenden Farbstoffen auf Baumwolle eine recht beschwerliche Angelegenheit.

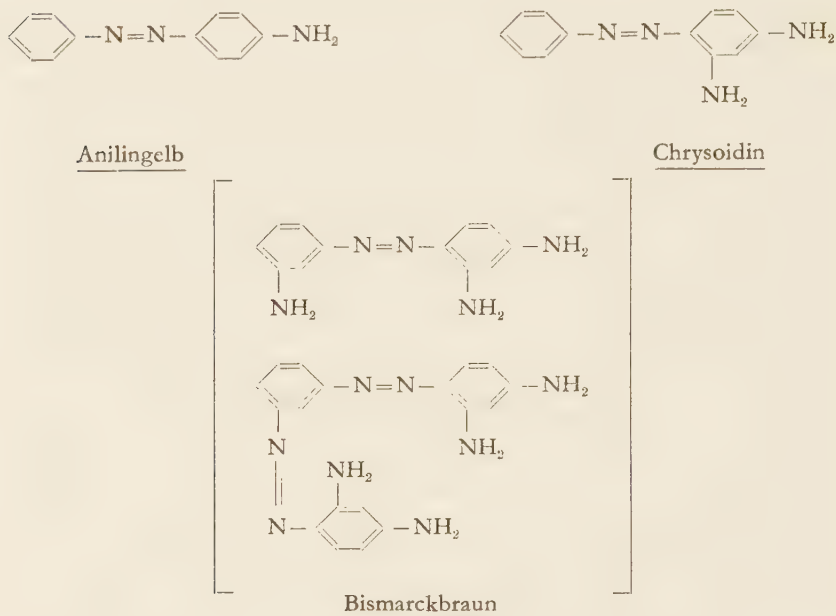
Eine sehr gute Lichtechtheit zeigten die anorganischen Farbstoffe, bei denen es sich nicht um ein eigentliches Färben, sondern um ein mechanisches Fixieren eines unlöslichen Pigments mit einem geeigneten Bindemittel handelt. Naturgemäß ließ bei diesen Pigmenten die Waschechtheit viel zu wünschen übrig. Zu all diesen Schwierigkeiten der damaligen Zeit kam noch dazu, daß die Auswahl der Farbtöne sehr beschränkt war. Braungelb konnte man mit Oxyketonen, schwarz mit Hämatoxylin färben; der Indigo lieferte ein Blau. Besonderes historisches Interesse darf sein 6,6'-Dibromderivat beanspruchen. Es ist die rotviolette Komponente des antiken Purpurs, dessen Verwendung mit der Zerstörung der letzten Purpurfärbereien bei der Ein- nahme Konstantinopels 1453 in Europa erlosch. Ein einheitliches Grün kannte man nicht; man überfärbte gelb mit blau oder blau mit gelb.

Es ist sicherlich nicht zu viel gesagt, wenn wir feststellen, daß mit dem Jahre 1849 ein neuer Zeitabschnitt in der Geschichte der Färberei beginnt. Damals wurde die Pikrinsäure, erhalten durch den Abbau von Seide mit Salpetersäure(!), in die Seidenfärberei eingeführt. Sieben Jahre später, 1856, schuf Perkin im Mauvein, einem Vertreter der basischen Farbstoffe der Azinreihe, den ersten synthetischen Farbstoff aus rohem Anilin, und öffnete damit der Farbenchemie den Weg. In den folgenden Jahren wurden eine Anzahl von schönen Farbstoffen aus Anilin und seinen Derivaten herge- stellt, wie Fuchsin, Methylviolet, Jodgrün, Safranin und a.m. Aber dies waren alles basische Farbstoffe, die wohl auf Wolle, nicht aber auf Baumwolle zogen. Erst die, zum ersten Mal 1861 angewandte Vorbehandlung der Baumwolle mit einer Tanninbrechweinsteinsbeize ermöglichte die Verwen- dung von Farbstoffen dieses Typs in der Baumwollfärberei. Aber auch hier handelt es sich nicht um eine Substantivität im eigentlichen Sinne des Wortes, denn diese Färbungen kommen dadurch zustande, daß das Tannin mit dem Kaliumantimonyltartrat auf der Faser eine unlösliche Verbindung bildet, an der der Farbstoff fixiert wird. Die Ausfärbungen der basischen Farbstoffe auf tannierter Baumwolle sind zwar in der Regel sehr durch Klarheit der Nuance ausgezeichnet, aber nur mäßig waschecht und leider meist gar nicht

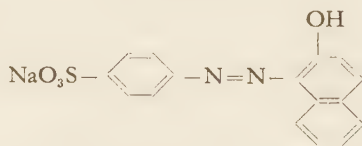
lichtecht. Sie kommen also nur für Artikel in Frage, die nicht lange dem Tageslicht ausgesetzt werden sollen.

Die ersten eigentlichen substantiven Farbstoffe sollten erst später in der Klasse der Azofarbstoffe aufgefunden werden. 1858 hatte Peter Grieß die Diazoniumsalze entdeckt. Damit begann die Entwicklung der heute so überaus wichtigen Azofarbstoffe. Die ersten technisch brauchbaren Vertreter waren das Anilingelb von Mène (1861), das Bismarckbraun von Martius (1863) und das Chrysoidin von Caro und Witt (1875/76).

Es sind dies die salzsauren Salze folgender Verbindungen:



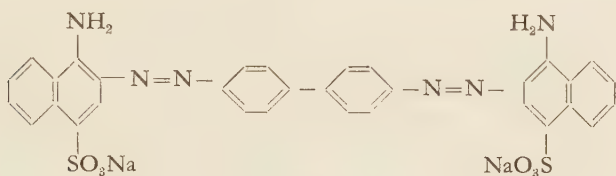
Wiederum handelt es sich um basische Farbstoffe. 1875 auf 1876 wird das Gebiet der sauren Azofarbstoffe erschlossen. Besonderes Aufsehen erregte das schöne β -Naphthol-orange von Roussin:



Damit war der Impuls gegeben, alle technisch gut zugänglichen aromatischen Amino-, bzw. Oxyulsulfosäuren auf ihre Eignung zum Aufbau saurer

Azofarbstoffe zu prüfen und auch neue Sulfosäuren, insbesondere der Naphthalinreihe, zu synthetisieren. So erschienen rasch nacheinander eine größere Anzahl von recht guten Produkten, die Wolle und auch Seide im sauren Bade mit für die damalige Zeit befriedigenden Echtheitseigenschaften färbten. Auf Baumwolle zogen diese Farbstoffe weder in saurem noch alkalischem Bade, ganz abgesehen davon, daß Baumwolle nicht stark sauer gefärbt werden darf.

Im Rahmen dieser Entwicklung baute Böttiger 1884 durch Kuppeln von tetrazotiertem Benzidin mit Naphthionsäure das Kongorot auf.



Als Salz einer Farbsäure schien dieses Produkt zu den sauren Wollfarbstoffen zu gehören. Tatsächlich zieht Kongorot in saurem Bade auch auf Wolle, aber derartig rasch, daß man bei der üblichen Färbeweise keine egalen Ausfärbungen erhalten kann. Das Überraschende aber war, daß das Kongorot auch in neutralem bis schwach alkalischem Bade direkt auf Baumwolle zog. Damit hebt eine neue Epoche für die Baumwollfärberei an. Als gar C. Duisberg 1885 aus Dianisidin das erste substantive Blau herstellte und beobachtete, daß die beiden Diazoniumgruppen des tetrazotierten Benzidins verschieden rasch kuppeln, so daß auch unsymmetrische Benzidinfarbstoffe bequem zugänglich sind, setzte eine geradezu fieberhafte Tätigkeit in den Farbfabriken ein. Nach relativ kurzer Zeit war eine fast unübersehbare Zahl von substantiven Dis- und Polyazofarbstoffen synthetisiert, von denen einige Hundert auch fabriziert worden sind.

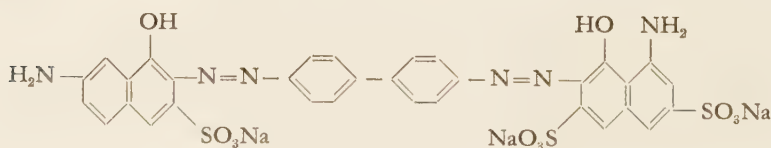
Aus Gründen der historischen Exaktheit muß auf die merkwürdige Tatsache hingewiesen werden, daß nicht Böttiger's Kongorot der erste künstliche substantive Farbstoff war, sondern, daß schon ein Jahr früher 1883 Walter bei der Geigy einen substantiven Farbstoff in Händen gehabt hatte. Es war das sogenannte Sonnengelb, das bei der Einwirkung von Alkali auf p-Nitrotoluol-o-Sulfosäure entsteht. Seinen substantiven Charakter erkannte man aber erst nach der Entdeckung des Kongorotes. Erst dann kam man auf den Gedanken, dieses Produkt auf Substantivität zu prüfen.

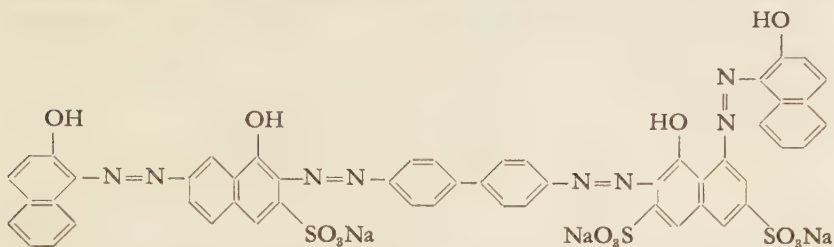
In relativ kurzer Zeit wurde das Sortiment der substantiven Farbstoffe vervollständigt und so dem praktisch arbeitenden Koloristen die Möglich-

keit gegeben, unter Einbeziehung der Kombinationsfärbungen, alle irgendwie gewünschten Nuancen herzustellen. Es zeigte sich jedoch schon bald, daß die mit direktziehenden Farbstoffen hergestellten Färbungen unter einer mäßigen Licht- und einer wenig befriedigenden Waschechtheit litten, so daß man gezwungen war, neue Wege zu suchen, um diese für die Praxis so unangenehmen Mängel zu beheben.

Es ergab sich, daß Polyazofarbstoffe, deren Endkomponente aus einem Resorcin-, respektive m-Phenylendiaminrest besteht, durch eine Nachbehandlung mit Formaldehyd eine merkliche Verbesserung ihrer Waschechtheit erfahren. Man geht dabei so vor, daß man die fertige Färbung in einem frischen Bad mit 3% Formaldehyd von einem Gehalt von 40% $\frac{1}{2}$ Stunde bei 70° schwach sauer (1% Essigsäure) behandelt. Wie die Reaktion im Einzelnen verläuft, ist noch nicht abgeklärt. Die Annahme liegt nahe, daß durch den Aldehyd zwei Moleküle des Farbstoffs zu einer Methylenverbindung zusammenkondensiert werden; es ist aber keineswegs ausgeschlossen, daß bei dieser Nachbehandlung nur eine Methylolbildung zustande kommt. Zur Zeit wird dieses Problem im Textilforschungsinstitut Badenweiler von Prof. Elöd zusammen mit H. Braun bearbeitet (Privatmitteilung).

Ein weiteres Verfahren besteht darin, daß man den auf der Faser befindlichen Farbstoff diazotiert und mit einer passiven Komponente ohne löslichmachende Gruppen kuppelt. Derartige Komponenten sind z. B. β -Naphthol, m-Phenylendiamin und Methylphenylpyrazolon. Es ist das große Verdienst von A. Green, diese Methode gefunden zu haben; er realisierte sie zum ersten Mal an Ausfärbungen seines Primulins, das er 1887 entdeckt hatte. Die citronengelbe Ausfärbung des Primulins ist sehr wenig licht- und säureecht. Durch Diazotieren und Kuppeln mit β -Naphthol erhält man aber ein immerhin mäßig licht- und recht gut waschechtes Rot. Mit m-Phenylendiamin ergibt sich ein Gelbbraun und mit Phenylmethylpyrazolon ein Gelb. Für den Ätzdruck ist von Nachteil, daß diese Kombinationen sich mit Hydrosulfit nicht weiß ätzen lassen; beim Reduktionsprozeß bildet sich das gelbe Primulin zurück. Das Verfahren des Diazotierens und Kuppelns auf der Faser erwies sich aber bald einer recht breiten Anwendung fähig. Es ist bei allen substantiven Azofarbstoffen durchführbar, die noch eine diazotierbare Aminogruppe enthalten. Als Beispiel sei genannt, das Chloraminschwarz BH (Sandoz):



Oc1ccc2cc(N=Nc3ccc(N=Nc4ccc(N=Nc5c(O)c(S(=O)(=O)[Na])cc5c6c(O)c(N=Nc7ccc(O)cc7)cc6)cc4)cc3)cc2c1.[Na+].[S-](=O)(=O)[O-]

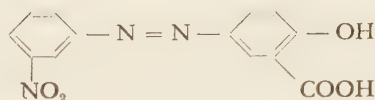
Von der Greenschen Erfindung ausgehend, war es gedanklich ein relativ kurzer Schritt, nun umgekehrt den auf der Faser befindlichen Farbstoff als passive Komponente zu betrachten und mit einer aktiven Komponente zu koppeln. Dieses Verfahren erfreute sich in der Folge einer immer größeren Anwendung, so daß die Farbfabriken dazu übergingen stabilisierte Diazoniumsalze, wie z.B. das Nitrazol von Cassella, das heißt das diazotierte p-Nitranilin, in den Handel zu bringen. Die weitere Ausarbeitung dieser Behandlungsweise führte über die sogenannten Eisfarben, deren erster Vertreter das Pararot darstellt, zu den heute stark verwendeten Naphthol-AS-Marken (Entdecker: Laska und Zitscher in Offenbach).

In der Praxis sind vier Verfahren zum Färben mit komplexbildenden Farbstoffen in Gebrauch:

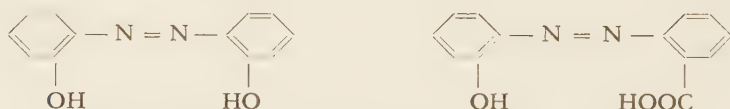
1. das Färben auf Vorbeize;
2. das Nachbehandeln der Ausfärbungen mit Metallsalzen;
3. das Einbadverfahren, wobei sich der Farbstoff und das Metallsalz im gleichen Bade befinden; Färbung und Komplexbildung also zugleich erfolgen;
4. das Färben mit fertigen Metallkomplexen.

15

reichen beizenziehenden Naturfarbstoffen. All diese Farbstoffe wurden, je nach der gewünschten Nuance auf Aluminium oder Eisenbeize gefärbt, und zwar auf Wolle wie auf Baumwolle; erst später kam das Färben auf Chrombeize hinzu. Den ersten beizenziehenden Azo-Farbstoff stellte Nietzki in Basel 1887 her durch Kuppeln von m-Nitranilin mit Salicylsäure:



Er kam unter dem Namen Alizaringelb 2 G in den Handel, weil er nach dem gleichen Verfahren wie das Alizarin auf Vorbeize fixiert werden kann. Das Alizaringelb 2 G verdankt seine Fähigkeit zur Komplexbildung der Anwesenheit der o-Oxy-Carbonylgruppierung. In der Wollfärberei hat das Färben auf Chrombeize mehr und mehr an Bedeutung gewonnen. Man geht dabei so vor, daß man die Wolle mit einem Chromsalz, wie Bichromat und Säure, Chromacetat, Chromlactat oder Chromfluor beizt, und anschließend mit einem komplexbildenden Farbstoff nachfärbt. Das Färben mit synthetischen komplexbildenden Azofarbstoffen erhielt aber erst dadurch größere Bedeutung, als man erkannte, daß nicht nur die Derivate der Salicylsäure zur Komplexbildung befähigt sind, sondern auch Verbindungen, die 2 Oxygruppen oder 1 Oxy- und 1 Carboxygruppe in o,o'-Stellung zur Azo-Gruppe enthalten. Es handelt sich also um Farbstoffe, die sich von folgenden beiden Grundtypen ableiten:



Beim zweiten Verfahren wird eine schon fertige Färbung mit Metallsalzen nachbehandelt, wodurch die Echtheiten der Färbungen erhöht werden. Die Chromierungsfarbstoffe sind in der Regel saure Farbstoffe. Es wird also zunächst die Wolle nach dem für saure Farbstoffe üblichen Verfahren gefärbt und der Flotte die chromabgebende Verbindung zugesetzt. Am gebräuchlichsten ist das Nachbehandeln mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure. Das Chrom wird dabei in der dreiwertigen Stufe aufgenommen. Das Bichromat muß also zur Chromstufe reduziert werden. Als Reduktionsmittel wirkt die Wolle selbst, eventuell auch ein Teil des Farbstoffs. Man kann auch direkt Chromisalze anwenden. Dadurch wird zwar die Wolle und der Farbstoff mehr geschont, doch erfolgt die Komplexbildung nach der Natur des Chromisalzes verschieden schnell. Auf jeden Fall herrscht

die Meinung, daß die mit Bichromat erhaltenen Färbungen größere Echtheiten besitzen sollen.

Das Nachbehandeln von Wollfärbungen mit anderen Metallsalzen hat bis heute keine größere Bedeutung erlangt. Zwar lassen sich mit Kupfersalzen in vielen Fällen sehr schöne Farbtöne erzielen, doch haben sich die Kupferkomplexe als weniger beständig erwiesen als die analogen Chromkomplexe; man hat insbesondere bis heute noch keine Kupferkomplexe von Wollfarbstoffen angetroffen, die völlig dekaturrecht wären.

Relativ früh, schon 1889, wurde in den Elberfelder Farbwerken beobachtet, daß Azofarbstoffe, dargestellt durch Kuppeln von tetrazotierten Diamidophenoläthern oder Diamidodiphenoläthern mit substituierten α -Naphtholen, wie Benzoazurin G, 3 G, Heliotrop u. a. m. durch eine Nachbehandlung mit Kupfersulfat in schwach essigsauerm Bade in ihren Echtheiten wesentlich verbessert werden können. Durch die Komplexbildung mit Kupfersulfat wird speziell die Lichtechtheit erhöht. Man behandelt hierbei die gefärbte Ware in einem frischen Bad mit 1–3% Kupfersalz und derselben Menge Essigsäure, während 20–30 min bei 60–70° C. Ein gewisser Nachteil dieser Methode besteht darin, daß unter Umständen, wie beim Diaminreinblau, die Nuance etwas stumpfer und damit das Nuancieren schwieriger wird. An Stelle des Kupfersulfats können auch sodabeständige Kupferkomplexe treten, wie sie von der Ciba unter dem Namen Coprantinsalz hergestellt werden. Es sind dies Einwirkungsprodukte von Ammoniak, Triäthanolamin, von Amino- und Oxysäuren auf Kupfersalze. Während bei der Verwendung von Kupfersulfat in essigsauerm Bade nachbehandelt wird, ist es mit den Coprantinsalzen möglich, direkt in der Flotte den Kupferkomplex aufzubauen.

Neben diesen beiden Nachkupfungsverfahren ist als drittes die Anwendung von Kupfersulfat zusammen mit Kaliumchromat bekannt. Dadurch wird nicht nur die Lichtechtheit, sondern auch die Wasch-, Walk- und Wasserechtheit erhöht.

Allen diesen Nachbehandlungsprozessen ist eine gewisse Umständlichkeit, bedingt durch die erforderlichen mehreren Arbeitsgänge gemeinsam. Es ist deshalb verständlich, daß bei den Koloristen der Wunsch nach einem einfacheren Verfahren laut wurde. Dem Synthetiker gelang es durch den Aufbau von Farbstoffen, bei denen die Komplexbildung und das Aufziehen im gleichen Bade vor sich gehen, diesem Bedürfnis nachzukommen. So schuf man das sogenannte Einbadverfahren, bei dem der Farbstoff während des Färbens chromiert wird, ohne daß wasserunlösliche Chromkomplexe ausfallen. Durch die Einhaltung verschiedener Färbe- und Chromierungsbedingungen läßt es sich erreichen, daß der Farbstoff erst chromiert wird, wenn er auf die Faser aufgezogen hat. Diese Einbadchromierungsfarbstoffe sind unter dem Namen «Synchromat-» (Ciba AG), «Eriochrom-» (Geigy

AG), «Chromosol-» (Sandoz AG) und «Metachromfarbstoffe» (I. G.) im Handel. Bei der sogenannten Metachrombeize handelt es sich um eine Mischung von Kaliumchromat und Ammonsulfat. Trotz der beim kochenden Färben eintretenden Hydrolyse des Ammonsulfats bleibt die Acidität des Färbebades (pH etwa 6) erhalten, da die freiwerdende Schwefelsäure durch das Kalium des Chromats einerseits und durch die Wolle andererseits abgebunden wird. So ist ein gleichmäßiges Aufziehen des Farbstoffes gesichert, der anschließend im gleichen Bade chromiert wird. Neuerdings brachte die Sandoz AG unter dem Namen «Chromosol» ein Produkt in den Handel, das in essigsaurem Bade den Farbstoff in der für das Einbadverfahren notwendigen Geschwindigkeit chromiert. Da es sich hierbei um das Natriumchromoxalat $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \text{Na}_3$ handelt, fallen die bei der Verwendung von Kaliumchromat und Ammonsulfat hie und da auftretenden Faserschädigungen, durch Bildung von freier Chromsäure, weg.

Erst im Dezember 1920 ließ sich die Ciba AG ein Patent (DRP 416379) erteilen, in dem eine Anzahl Farbstoffe geschützt werden, die aus neutralem bis stark mineralsaurem Bade auf Wolle ziehen. Diese Farbstoffe wurden aus Substanzen entwickelt, die schon im DRP 338086 der Ciba AG vom Jahre 1915 genannt sind. Es handelt sich dabei um Chromkomplexe von Azofarbstoffen, die durch eine geeignete Anzahl von Sulfogruppen löslich gemacht wurden. In Deutschland fand man diese Komplexe schon etwas früher, denn 1912 ließ sich die BASF ein Patent, das DRP 282987, zum Schutze von Chromkomplexen erteilen, die zur Herstellung von farbigen Tinten sowie als Zwischenprodukte zu Farbstoffsynthesen empfohlen wurden.

Es scheint erstaunlich, daß das Färben mit fertigen Metallkomplexen erst so spät aufgekommen ist, doch muß man sich vor Augen halten, daß in jener Zeit die Ansicht herrschte, daß die ausgezeichneten Eigenschaften der Alizarinfarbstoffe auf der Unlöslichkeit der Metallkomplexe beruhe. Dabei übersah man aber, daß man schon seit Jahren mit einem wasserlöslichen Metallkomplex färbte, dem Naphtholgrün S, einem Ferrokomplex der Nitronaphtholsulfosäure.

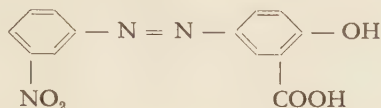
Erst Dr. G. Engi von der Ciba AG machte sich von dem oben erwähnten Vorurteil frei und öffnete damit den Weg zu den fertigen Metallkomplexen, die heute in den schönen Sortimenten der Neolan- (Ciba AG) und Palatin-echtfarbstoffen (I. G.) vorliegen.

II.

Obwohl man schon lange Zeit nach den verschiedenen Verfahren mit komplexbildenden Azofarbstoffen färbte, wurde die Konstitution der Komplexe erst spät wenigstens im Prinzip aufgeklärt. P. Pfeiffer und seine

Schule konnten durch ihre Arbeiten an einfachen Modellsubstanzen die Konstitution dieser Verbindungen in großen Zügen aufklären.

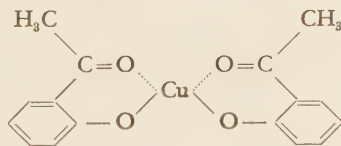
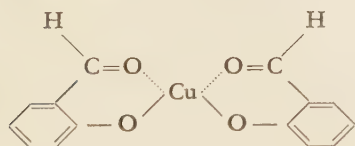
In dem von Nietzki hergestellten Alizaringelb 2G besteht, wie schon kurz erwähnt, das komplexbildende System aus der in ortho-Stellung zueinander stehenden Hydroxyl- und Carbonylgruppe.



Die Salicylsäure als Endkomponente komplexbildender Azofarbstoffe hat sowohl in der Baumwollfärberei, als auch in der Wollfärberei eine große Bedeutung erlangt. Es sei hier nur auf folgende, im Handel befindliche Benzidinfarbstoffe hingewiesen:

- Chrysamin G: Salicylsäure $\leftarrow$ Benzidin $\rightarrow$ Salicylsäure
 Diaminechtrot F: Salicylsäure $\leftarrow$ Benzidin $\rightarrow$ γ -Säure (sauer gekuppelt)
 Benzooorange R: Salicylsäure $\leftarrow$ Benzidin $\rightarrow$ Naphtionsäure
 Diaminbraun M: Salicylsäure $\leftarrow$ Benzidin $\rightarrow$ γ -Säure (alk. gekuppelt)
 Direktrot J: Salicylsäure $\leftarrow$ Benzidin $\rightarrow$ J-säure
 (Oxaminrot X)

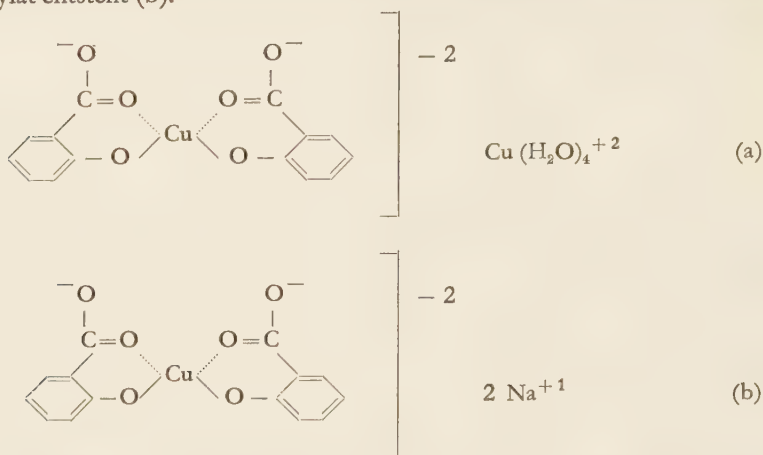
Es gelang nun Pfeiffer, nachzuweisen, daß in all diesen Fällen die Komplexbildung in der Weise vor sich geht, daß das Metallion den Wasserstoff der Hydroxylgruppe ersetzt und nicht den Carboxylwasserstoff. Durch die Bildung einer Nebenvalenzbindung des Metallions mit dem Carbonylsauerstoff der Carboxylgruppe entsteht somit ein sechsgliedriges Ringsystem [5]. Daß wirklich der Hydroxylwasserstoff durch das Metallion substituiert wird und nicht derjenige der Carboxylgruppe, der nicht notwendig ist, zeigt sich darin, daß auch o-Hydroxycarbonylverbindungen, wie der Salicylaldehyd oder das o-Hydroxyacetophenon befähigt sind, analoge Komplexe mit Metallionen zu bilden. Der Kupferkomplex dieser Körper hat folgende Konstitution:



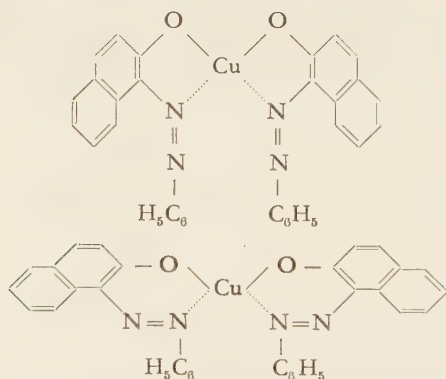
Die Frage, ob cis- oder trans-Isomerie vorliegt, ist meines Wissens noch nicht abgeklärt und spielt für die in dieser Arbeit behandelten Probleme eine untergeordnete Rolle.

Im Kupferkomplex der Salicylsäure, erhalten durch Behandeln von Natriumsalicylat mit überschüssigem Kupfersalz, liegt das Kupfer in zwei verschiedenen Bindungsarten vor. Einerseits ist es in direkter Bindung in

zwei Nebenvalenzsechseringe eingebaut; anderseits liegt es als Tetraquocupriion in Ionenbeziehung vor (a). Durch Behandeln mit Soda kann das Cupriion als Kupfercarbonat gefällt werden, wobei das Natriumkupfer-salicylat entsteht (b).



An Stelle des Carbonylsauerstoffs als Nebenvalenzringglied kann auch ein doppelt gebundenes Stickstoffatom treten, das ebenfalls befähigt ist, Nebenvalenzbindungen einzugehen. Im Prinzip sind also o-Oxy-aldimide und -ketimide zu einer solchen Komplexbildung geeignet. Auch o-Monooxy-azokörper bilden, wie von P. Pfeiffer [6] und seiner Schule eingehend dargelegt wurde, cyclische Komplexe. Hier ist aber noch abzuklären, ob 5er oder 6er Ringe vorliegen. So kommen z.B. für den Kupferkomplex des Benzol-azo- β -Naphthols folgende zwei Formeln in Frage:

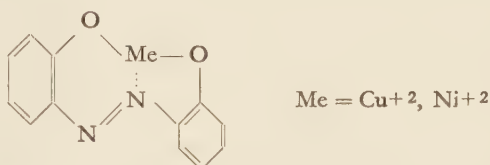


Man darf ohne weiteres voraussetzen, daß bei zweiwertigen Metallen (vielleicht mit Ausnahme des Berylliums) mit der KZ 4 die Komplexe eben

gebaut sind. Zumindest ist diese ebene Struktur in zahlreichen Fällen nachgewiesen worden; es sei nur an die klassischen Arbeiten Alfred Werners und anderer über die Komplexe des zweiwertigen Platins mit der KZ 4 erinnert.

Bei der KZ 6, die häufig dreiwertigen Ionen eigen ist, beim dreiwertigen Kobalt sogar ohne Ausnahme auftritt, sind die Liganden octaedrisch angeordnet. Hier besteht grundsätzlich wenigstens die Möglichkeit, daß sich ein Metallion mit drei Molekülen des o-Oxy-azokörpers zum Komplex vereinigt.

In den Metallkomplexen der o-Monooxy-azokörper haben die Nebenvalenzringsysteme außer dem Metallatom kein weiteres Atom mehr gemeinsam. Einen ganz anderen Typus besitzen, wie Pfeiffer zeigte, die Metallkomplexe der o,o'-Dioxy-azokörper [7]. Ihrer stöchiometrischen Zusammensetzung nach kommt auf ein zweiwertiges Metallion ein Azokörper. Nach Pfeiffer käme ihnen folgende Konstitution zu:



Es bildet sich ein bicyclisches, orthokondensiertes System aus, bei dem die gemeinsame Kante durch die Bindung des Metalls und eines Azostickstoffs gebildet wird. Bei den symmetrischen o,o'-Dioxy-azokörpern kommt für die Komplexe nur eine Konstitutionsformel in Frage. Im Gegensatz dazu ist es möglich, bei den unsymmetrischen Körpern zwei Isomere zu formulieren:

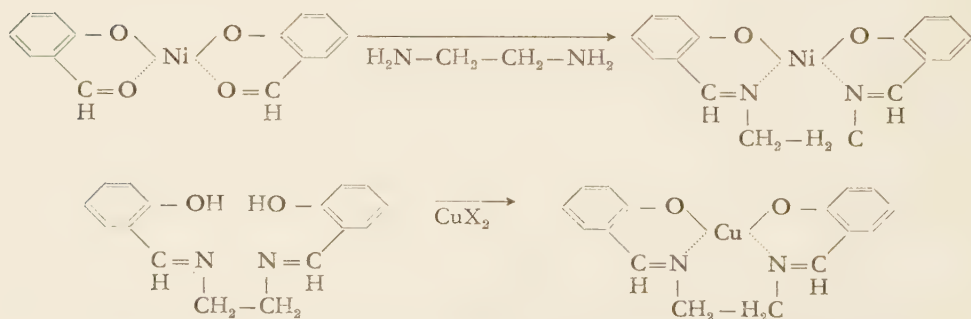


Bis jetzt ist noch in keinem Falle entschieden, welches der beiden möglichen Isomeren wirklich vorliegt, oder ob sich nicht auch beide Formen nebeneinander bilden können. Man darf jedoch annehmen, daß sich bei einer starken Unsymmetrie eine Form stärker ausbildet, wenn nicht ausschließlich auftritt.

Kupfer und Nickel betätigen meist die KZ 4. Somit ist in den soeben formulierten Körpern das Metall koordinativ noch nicht abgesättigt. Infolge dessen können diese Komplexe an der koordinativen Lücke noch Piperidin, Pyridin, Ammoniak und andere stärker basische Liganden locker addieren [8]. Beim Erwärmen wird in der Regel der Ligand wieder abgespalten.

Außer den inneren Komplexsalzen der o-Oxycarbonylverbindungen und den o-Oxy-azofarbstoffen, welche isolierte Nebenvalenzsechseringe enthalten, kennt man noch zahlreiche andere Typen mit isolierten Nebenvalenzsechser- und auch -fünferingen. Es sei nur erinnert an die klassischen Komplexe der α -Aminocarbonsäuren, an das Nickel-dimethylglyoxim oder an die Komplexe der o-Oxynitrosokörper. In neuerer Zeit sind auch eine Anzahl Systeme bekannt geworden, welche Komplexe liefern mit o-kondensierten Nebenvalenzfünfer- und sechseringen, ähnlich wie bei den soeben besprochenen o,o'-Dioxyazokörpern, als auch solche, deren Komplexe zwei o-kondensierte Nebenvalenzfünfer- oder -sechseringe enthalten. Eine eingehende Besprechung aller Typen würde an dieser Stelle zu weit führen. Wo wir im Verlauf der Untersuchung gelegentlich Komplexen dieser Art begegnen, soll so weit als erforderlich eine kurze Erläuterung gegeben werden.

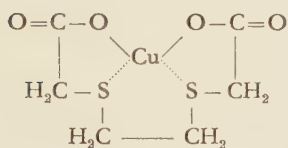
Es ist nun aber auch möglich, tricyclische, o-kondensierte Systeme aufzubauen. Die meisten dieser Systeme, deren Zahl noch nicht sehr groß ist, sind erst in neuerer Zeit aufgefunden worden. 1933 veröffentlichte Pfeiffer und Mitarbeiter eine umfangreiche Arbeit [9], in der Komplexe beschrieben sind, die drei o-kondensierte Ringsysteme enthalten. Sie werden so dargestellt, daß man entweder ein Diamin auf einen inneren Komplex einer o-Oxycarbonylverbindung einwirken läßt, oder die aus dem Diamin und der Carbonylverbindung erhaltene Schiffsche Base mit Metallsalzen umsetzt. Zum Beispiel:



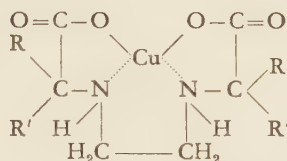
Bei der Anwendung von Äthylendiamin oder o-Phenylendiamin entsteht ein Nebenvalenzfünfering. Pfeiffer hat aber gezeigt, daß es möglich ist,

durch geeignete Wahl des Diamins die Zahl der Ringglieder innerhalb weitester Grenzen zu variieren. So ist es möglich, mit Pentamethyldiamin einen Achtring, mit Dekamethyldiamin einen Dreizehnerring aufzubauen. Solche «Großringsysteme» erscheinen durchaus verständlich, seitdem Ruzicka in seinen berühmten Arbeiten über Cibeton, Muscon und andere mehr nachgewiesen hat, daß auch in der Natur derartige Gebilde auftreten können, und seit die Synthese von Kohlenstoffringen bis zu 40 Kohlenstoffatomen gelungen ist.

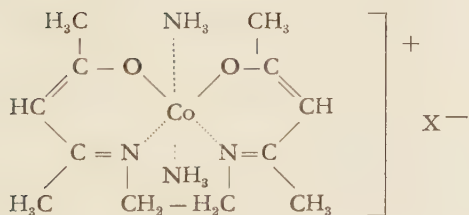
Als besonders charakteristische Typen seien noch die folgenden angeführt:



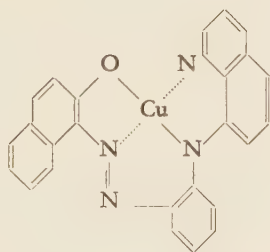
Tiberg (1916)



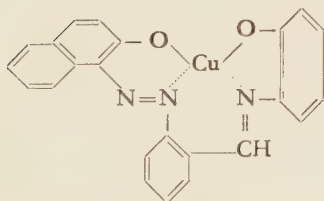
Schlesinger (1925)
(nah verwandt: Trilon B)



B. Morgan u. M. Smith (1925)

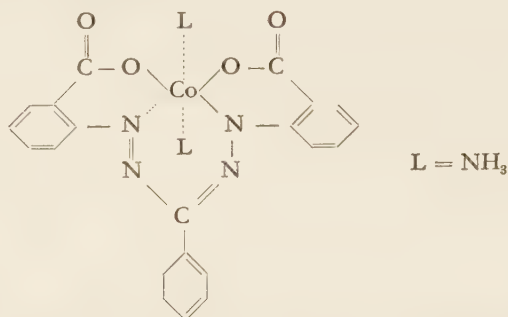


B. A. S. F. D. R. P. 748 913 (1939)



F. Iber und R. Wizinger (1951)

Im Laufe der letzten Jahre wurden von R. Wizinger und Mitarbeitern eine Anzahl sehr beständiger tricyclischer Metallkomplexe der Formazanreihe hergestellt, zum Beispiel



Da wir es im Folgenden in erster Linie mit Komplexen zu tun haben, die zur Reihe der Pfeifferschen Disalicylidendiiminkomplexen gehören, braucht dieser Überblick über dieses zur Zeit noch in Entwicklung begriffene Gebiet nicht weiter ausgedehnt zu werden.

III.

Die Aufgabe der vorliegenden Untersuchung ist die Ermittlung des Zusammenhanges zwischen Substantivität und Komplexbildung. Es sollen deshalb, bevor die eigentlichen Versuche und ihre Resultate behandelt werden, in kurzen Zügen die bisher erfaßten Beziehungen zwischen Konstitution und Substantivität sowie die quantitativen Methoden zur Bestimmung der Substantivität erläutert werden.

Beim Färben mit den sogenannten Direktfarbstoffen geht man in der Praxis meist folgendermaßen vor: Das Färbebad, 3 % Farbstoff in einem Flottenverhältnis von 1:20, wird mit einem Elektrolyten, z.B. Natriumchlorid oder -sulfat, beschickt und auf 45° C gestellt. Nach dem Eingehen mit dem Färbegut treibt man innerhalb 45 min auf 80–90° C und färbt eine Stunde bei dieser Temperatur. Der Farbstoff zieht aus dieser wässrigen Lösung direkt auf die Faser. Dabei zeigen die Vertreter dieser Farbstoffgruppe unter sich sehr große Unterschiede. Während einige Farbstoffe mit Wasser sehr leicht wieder abgezogen werden können, und um eine wirtschaftliche Erschöpfung des Färbebades zu erreichen, große Salzmengen benötigen, ziehen andere beinahe ohne Salz und lassen sich mit Wasser nur schwer wieder abziehen.

Die Eigenschaft, daß ein Farbstoff befähigt ist, sich aus seiner wässrigen Lösung auf der Faser anzureichern, nennt man Substantivität und teilt den leicht wieder abziehbaren, einen kleinen, den andern einen großen Grad an

Substantivität zu. Substantivität treffen wir nicht nur bei den Direktfarbstoffen an, sondern auch bei einer ganzen Reihe anderer Körperklassen, so bei den Küpen, d.h. den Alkalisalzen der reduzierten Küpenfarbstoffe, bei den Lösungen der Schwefelfarbstoffe in Natriumsulfid, bei den Alkalisalzen des Naphthol-AS und seiner Derivate, und schließlich beim Tannin. Hingewiesen sei auch noch auf die modernen, stark blau fluoreszierenden Aufhellungsmittel. Wir wollen hier die Betrachtung beschränken auf die eigentlichen Direktfarbstoffe, genauer auf die komplexbildenden Direktfarbstoffe.

Beim Färben mit Direktfarbstoffen haben wir es praktisch mit einem mehr oder weniger schnell sich einstellenden Gleichgewicht zwischen dem in Lösung befindlichen und dem aufgezogenen Farbstoff zu tun. Damit will nicht gesagt sein, daß es sich um eine einzige, einfache Gleichgewichtsreaktion handelt. Die nähere Untersuchung hat nämlich gezeigt, daß sich mehrere Vorgänge überlappen. Es ist leider sogar Tatsache, daß trotz der intensiven Bearbeitung des Gebietes eine wirkliche Aufklärung des Mechanismus der substantiven Färbung noch nicht erreicht ist. Für die Zwecke der Praxis muß man sich daher immer noch an einige erprobte empirische Methoden und konventionelle Definitionen halten.

Als substantiv bezeichnet man also einen Farbstoff, der die Fähigkeit besitzt, auf die Zellulosefaser aufzuziehen. Eine bestimmte quantitative Grenze läßt sich wissenschaftlich nicht geben. Streng genommen ist also jede Substanz substantiv, die überhaupt auf der Baumwolle fixiert wird, wenn auch in noch so geringem Grade. Für die Bedürfnisse der Praxis sind Farbstoffe, die nur sehr schwach und nicht einigermaßen waschecht aufziehen uninteressant. Nur solche, die mit hinreichender Intensität und einigermaßen waschecht auf die Faser gehen, wird der Kolorist als substantive Farbstoffe gelten lassen. Dies führt dazu, daß zwischen den nicht-substantiven und den substantiven Farbstoffen sämtliche Übergänge möglich sind, und eine scharfe Grenze demnach nicht zu ziehen ist. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, willkürlich eine untere Grenze festzulegen, wobei ausdrücklich festgestellt sei, daß sich diese aus der Praxis entwickelte Regelung theoretisch in keiner Weise begründen läßt.

Unter Berücksichtigung dieser von der Textilindustrie gestellten Forderungen schlug Ruggli für die substantiven Farbstoffe ein Prüfungsverfahren [10] vor, durch welches der empirische Begriff der Substantivität erstmals eine quantitative Untermauerung erhielt. Danach werden die Farbstoffe nach dem üblichen Färbeverfahren aufgefärbt und anschließend durch eine 24 stündige Behandlung mit heißem Wasser teilweise wieder abgezogen. Man erhält so das Aufziehvermögen einerseits und die mit der Waschechtigkeit in Beziehung zu setzende Abziehbarkeit anderseits. Diese Werte werden in Prozenten der ursprünglich im Färbebad vorhandenen Farbstoffmenge

angegeben. Ruggli definiert nun die Substantivität als die durch die Subtraktion der Abziehbarkeit vom Aufziehvermögen erhaltene Differenz, oder mit anderen Worten, als die auf der Faser festhaftende Menge Farbstoff, ausgedrückt in Prozenten der ursprünglich in der Flotte vorhandenen Farbstoffmenge. Die Substantivität wird somit zu einem Maß der Haftfestigkeit, unter den angegebenen Bedingungen. Im Bezug auf eine untere Grenze der Substantivität glaubt Ruggli, daß eine Haftfestigkeit von 15 % für die Praxis als genügend angenommen werden dürfe. Diese Festsetzung ist, wie gesagt, rein willkürlich, dürfte aber für die Praxis zweckmäßig sein. Im Verlaufe unserer Untersuchungen werden wir uns nicht nach dieser willkürlichen Grenze richten, sondern den allgemeineren, strengeren Begriff der Substantivität zu Grunde legen. Wir werden aber zur Bestimmung der Substantivität die Rugglische Methode anwenden.

Wenn auch bei der Betriebskontrolle vielfach der Gehalt des anfallenden Farbstoffs durch den Vergleich einer Ausfärbung mit Typfärbungen von bekanntem Gehalt ermittelt wird, so genügt, wie Ruggli ausdrücklich hervorhebt, ein solches Verfahren naturgemäß nicht zur genauen Ermittlung der Substantivität. Wenn es auf der anderen Seite auch keinen Sinn hat, bei der Komplexität des ganzen Problems die quantitative Genauigkeit zu weit zu treiben, so muß man doch von der Methode verlangen, daß sie auf etwa $\pm \frac{1}{2} \%$ genaue Werte gibt.

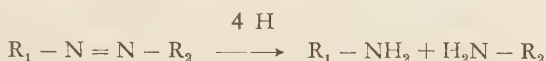
Zur Ermittlung der auf die Faser aufgezogenen Farbstoffmenge gibt es grundsätzlich zwei Wege:

1. man zieht den Farbstoff mit einem geeigneten Lösungsmittel von der Faser ab, und bestimmt den Gehalt der Lösung. Dieses Verfahren hat Neale [11] vorgeschlagen. Als Lösungsmittel empfiehlt er Pyridin oder o-Chlorphenol und bestimmt die Konzentration der Lösung kolorimetrisch;
2. man bestimmt das Aufziehvermögen durch Ermittlung der in der Flotte verbliebenen Farbstoffmengen. Auch die Abziehbarkeit läßt sich in der im Prinzip gleichen Weise ermitteln, indem man den in Lösung gegangenen Anteil quantitativ bestimmt. Diese Methode hat Ruggli benützt und im folgenden bedienen wir uns dieses Verfahrens.

Somit erhalten wir durch das Rugglische Verfahren mit einer einzigen Ausfärbung alle drei den Praktiker interessierenden Werte, während beim Nealeschen Verfahren dazu mindestens zwei Ausfärbungen notwendig sind, deren eine uns die Substantivität, die andere das Aufziehvermögen ergibt, woraus die Abziehbarkeit alsdann leicht zu errechnen ist.

Auf den ersten Blick scheint zur Bestimmung des Farbstoffgehaltes einer Lösung die kolorimetrische Methode am einfachsten und elegantesten. Sie beruht bekanntlich auf dem Vergleich der Farbstofflösung unbekannten Gehaltes mit einer Lösung, deren Gehalt bekannt ist. Diese an sich sehr

schöne Methode setzt aber klare Lösungen voraus. Dies ist beim Nealeschen Verfahren möglich, bei der Bestimmung der Farbstoffe in den verbrauchten Flotten nach Ruggli in der Mehrzahl der Fälle aber unmöglich, da sich die Flotten beim Färben meist etwas trüben. Wir haben uns deshalb auch hier Ruggli angeschlossen, der den Farbstoffgehalt mit einer titrimetrischen Reduktionsmethode bestimmt. Durch starke Reduktionsmittel wird wie allgemein bekannt ein Azokörper unter Aufnahme von vier Äquivalenten Wasserstoff in zwei Aminokörper gespalten:

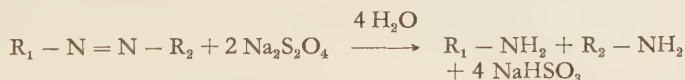


Von den zahlreichen Reduktionsmitteln, die diese Aufspaltung bewirken, kommen für die Bestimmung der Azogruppe hauptsächlich drei in Frage:

1. Zinn-II-chlorid
2. Natriumhyposulfit
3. Titan-III-salze

Nach Limpricht [12] lassen sich Azo- und Nitrogruppen mit Zinn-II-chlorid in vielen Fällen sehr gut quantitativ reduzieren. Man arbeitet dabei mit einem Überschuß an Zinnsalz, der mit Jod in Gegenwart von Stärke zurücktitriert wird. Da die Reduktion aber sehr langsam vor sich geht, und zudem noch je nach den anwesenden Substituenten und deren Stellung zur Azogruppe die Reaktion unter den bei der Analyse üblichen Bedingungen nicht immer zur Aminostufe führt, hat die Verwendung der Stannosalze in der quantitativen, analytischen Farbenchemie nur eine beschränkte Anwendung gefunden.

In der Technik wird schon lange Natriumhyposulfit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$; irreführenderweise oft Hydrosulfit genannt; die korrekte Bezeichnung wäre Dithionit) zum Abziehen mißlungener Baumwollfärbungen sowie auch zur Zerstörung der Farbstoffe im Ätzdruck verwendet. Es lag deshalb nahe, dieses Natriumsalz zur quantitativen, maßanalytischen Bestimmung der Farbstofflösungen zu verwenden. Nach Franzen und Stieldorf [13] spielt sich bei der Reduktion der Azogruppe folgende Reaktion ab:



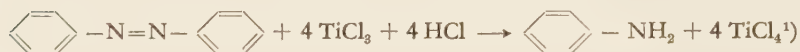
Die große Schwierigkeit, die bei der Anwendung des Hyposulfits auftritt, liegt in der leichten Zersetzlichkeit des Präparates; denn schon unter dem Einfluß von Feuchtigkeit zerfällt es nach der Gleichung:



Man suchte deshalb nach Methoden, diesen Körper stabiler zu gestalten, und kam u. a. zu dem heute allgemein bekannten Rongalith C oder dem

formaldehydsulfoxylsauren Natrium ($\text{HO-CH}_2\text{-SO}_2\text{Na}$). Der Nachteil dieses in der Technik allgemein angewandten Mittels liegt darin, daß es erst bei Siedehitze reduzierend wirkt (im Betrieb im Dämpfer), wobei es wiederum zu unliebsamen Zersetzungen kommen kann. Nach Siegmund [14] kann man auch die Verbindung mit Ketonen anwenden, die, da sie schon in der Kälte reduzieren, besser zur Bestimmung der Azo- oder Nitrogruppe geeignet sind. Der genannte Autor empfiehlt eine ammoniakalische Lösung von Natriumhyposulfit, welche Azeton als konservierendes Mittel enthält. Die Einstellung der Lösung erfolgt mit Ferriammonsulfatlösung mit einigen Tropfen Rhodankalium als Indikator. Über die weiteren Einzelheiten muß auf die Spezialliteratur hingewiesen werden, die im Literaturverzeichnis aufgeführt ist [15].

Nach Knecht und Hibbert [16] lassen sich Nitro-, Nitroso- und Azogruppen mit Titan-III-salzen in salzsaurer Lösung bequem zur Aminostufe reduzieren:



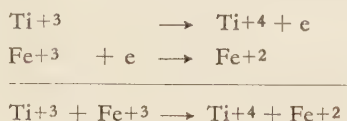
¹⁾ das Titan-IV-chlorid verbindet sich mit überschüssiger Salzsäure zu H_2TiCl_6 .

Dabei verbraucht also ein Mol Nitrokörper 6 Mol Titantrichlorid, während Nitroso- und Azogruppen durch je 4 Mol Titan-III-salz reduziert werden.

Diese Methode arbeitet sicherer als die beiden vorher erwähnten. Sie wurde denn auch von Ruggli und Mitarbeitern bei ihren Untersuchungen über Substantivität benutzt. Da auch wir uns ihrer bedienten, möge sie etwas ausführlicher behandelt werden.

Die Titan-III-salze sind am einfachsten durch elektrolytische Reduktion der entsprechenden Titan-IV-salze darzustellen. Meist verwendet man das Chlorid oder Sulfat. So reduzierte Ruggli seine Farbstoffe mit Titan-III-sulfat, während mir eine von der Firma Siegfried in Zofingen hergestellte etwa 15% ige Chloridlösung zur Verfügung stand. Diese, für analytische Zwecke zu hoch konzentrierte Lösung wird mit destilliertem, kohlenensäurehaltigem Wasser im Verhältnis 1:10 verdünnt und die nunmehr etwa n/10 Titan-III-lösung zur Reduktion der Farbstoffe in salzsaurem Medium ver-

wendet. Nach erfolgter Aufspaltung der Azogruppe, deren Endpunkt entweder durch Reihenversuche ermittelt werden muß, oder am Verschwinden der farbigen Substanz zu erkennen ist, titriert man das überschüssige Titan-III-salz mit einer eingestellten n/10 Eisen-III-lösung nach folgender Gleichung zurück:



(Als Eisen-III-salz verwendet man meist Eisen-III-ammonsulfat).

Der Endpunkt der Titration läßt sich durch Zugabe einiger Tropfen Ammonrhodanid am Auftreten von blutrotem Eisen-III-rhodanid mit einiger Übung ziemlich genau erfassen.

Durch den nur schwer abzuhaltenden Luftsauerstoff wird der Titer der Titan-III-lösung ständig geändert. Man ist deshalb gezwungen, in einer inerten Gasatmosphäre (entweder Kohlendioxyd oder Stickstoff) zu arbeiten, und zudem bei jedem Versuch eine neue Titereinstellung der Titan-III-lösung vorzunehmen. Dieses im Reihenversuch äußerst hinderliche Verfahren der Neueinstellung läßt sich jedoch praktisch so umgehen, daß man neben dem eigentlichen Versuch mit der Substanz einen Blindversuch unter den genau gleichen Bedingungen durchführt. Man erhält so, durch die Differenz der in den zwei Versuchen verbrauchten ccm an Eisen-III-lösung, direkt die zur Reduktion des vorgelegten Farbstoffs verbrauchte Anzahl ccm an n/10 Titan-III-lösung.

Zur Bestimmung der Substantivität wurden, wenn irgend möglich, die analysenreinen Farbstoffe verwendet. Sehr häufig ist es aber äußerst schwierig, substantive Farbstoffe wirklich analysenrein zu erhalten. In der Regel werden sie durch Aussalzen mit Kochsalz aus ihren Lösungen ausgefällt, wodurch aber auch ein Teil des Salzes mit dem Farbstoff zur Abscheidung gelangt. Es sind zwar in der Literatur einige Methoden zur Abtrennung mitgefällten Salzes von den Farbstoffen bekannt – Aussalzen mit Natriumacetat und anschließende Reinigung durch Lösen in Alkohol, Dialysieren u. a. m. – doch konnte ich aus folgenden Gründen auf diese etwas langwierigen Reinigungsoperationen verzichten und verwendete die Farbstoffe und Komplexe mit ihrem Salzgehalt zur Substantivitätsbestimmung, was an sich auch dadurch gerechtfertigt wird, daß die Flotte vor der Ausfärbung quantitativ auf ihren Farbstoffgehalt bestimmt wurde. Es ist also dann doch möglich, die genaue Menge des zur Ausfärbung verwendeten Farbstoffes zu bestimmen.

Die Substantivität wird bekanntlich durch Salzzusätze in gewissen Grenzen beeinflusst. Dieser Einfluß läßt sich nicht quantitativ durch einen mathematischen Ausdruck erfassen. Die Verhältnisse sind dafür viel zu kompliziert und variieren von Fall zu Fall. Es überlagern sich mehrere Einflüsse. Einmal können die in Form von Natriumsulfat, -chlorid, -karbonat oder sekundärem Natriumphosphat zugeführten Natriumionen den Aggregationsgrad der Farbstoffanionen beeinflussen. Sodann ändern die alkalisch reagierenden Salze, also das Karbonat und sek. Phosphat die Affinität der Cellulose zum substantiven Farbstoff. Die Salzzusätze haben einen starken Einfluß nicht nur auf den Grad des Aufziehens, sondern auch auf die Geschwindigkeit. Die Komplexität des ganzen Problems erhellt überzeugend aus der Tatsache, daß es trotz vieler mühsamer Einzeluntersuchungen noch nicht gelungen ist, die verschiedenen Momente befriedigend zu erfassen. Man muß sich mit den Ergebnissen empirischer Reihenversuche vorläufig noch zufrieden geben. So mußte auch ich mich damit begnügen, die verschiedenen Farbstoffe einfach unter denselben Bedingungen auszufärben. Es wurde also darauf verzichtet, bei jedem Farbstoff die optimalen Salzzusätze durch lange Versuchsreihen zu ermitteln. Auf diese kam es uns bei unserer Problemstellung auch gar nicht an. Wir wollten vielmehr den Einfluß der Konstitution insbesondere der Komplexbildung unter gleichen äußeren Bedingungen erfassen. Dabei mußten wir uns von vornherein bewußt sein, daß wir uns würden mit einer groben Annäherung zufrieden geben müssen. Aber auch solche Resultate können theoretisch und praktisch interessant sein und zu wertvollen Konsequenzen führen.

Bei meinen Ausfärbungen ging ich folgendermaßen vor: Die Baumwollstränge im Gewicht von 10 g, und von der Qualität 20/2 S L roh gebleicht (Firma Waeffler u. Co. AG), werden zuerst eine Stunde mit heißem Wasser vorbehandelt. Inzwischen wurde die Flotte bereitet, indem etwa 0,3 – 0,4 g des Farbstoffs unter Zusatz von 1 g Glaubersalz und 0,2 g Soda calz. in 250 ccm Wasser eventuell unter gelindem Erwärmen gelöst wurden. Von dieser Lösung wurden 50 ccm abpipettiert und zur Ermittlung des genauen Farbstoffgehalts der Flotte reduziert und titriert. Die restlichen 200 ccm wurden auf 45° C gestellt. Dann wurde mit den scharf abgepreßten Strängchen eingegangen. Innerhalb 45 min wurde auf 90–95° C getrieben und bei dieser Temperatur eine Stunde gefärbt. Nachdem die Garne scharf abgepreßt worden waren, bestimmte ich auf die schon beschriebene Art den Farbstoffgehalt der verbrauchten Flotte. Aus den beiden Werten ließ sich durch einfache Subtraktion das Aufziehvermögen errechnen. Die Stränge wurden nun in einem Becherglas mit je 200 ccm heißem Wasser (etwa 80–90° C) übergossen und 24 Stunden ruhig, ohne jedes Rühren oder sonstiges Bewegen stehen gelassen. Anschließend wurde wiederum scharf abgepreßt und auf die angegebene Art der Gehalt der «Abzihlösung» bestimmt. Durch Sub-

traktion ergab sich aus dem Aufziehvermögen und der Abziehbarkeit die Substantivität. (Im experimentellen Teil ist ein genaues Protokoll einer Ausfärbung und Substantivitätsbestimmung aufgeführt; die untersuchten Farbstoffe sind am Schluß des experimentellen Teiles tabellarisch angeordnet).

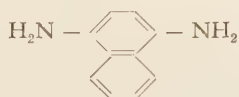
IV.

Bevor unsere neuen Resultate besprochen werden sollen, möge zur besseren Darlegung der Ausgangssituation ein kurzer Überblick über die bisher ermittelten Beziehungen zwischen Konstitution und Substantivität gegeben werden.

Wie bereits auf Seite 25 betont wurde, wollen wir die Betrachtung beschränken auf die eigentlichen Direktfarbstoffe. Die weit überwiegende Anzahl der substantiven Farbstoffe sind Dis- und Polyazofarbstoffe. Die zunächst rein empirische, experimentelle Erfahrung hat ergeben, daß Disazofarbstoffe aus folgenden para-Diaminen substantiv sind:



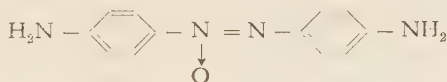
p-Phenylendiamin



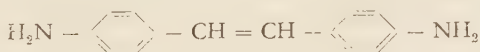
1,4-Naphthylendiamin



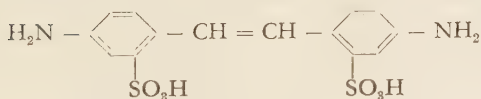
Benzidin



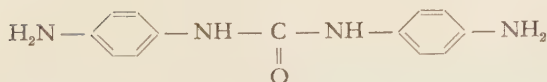
4,4'-Diaminoazoxybenzol



4,4'-Diaminostilben

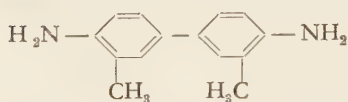


4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfosäure

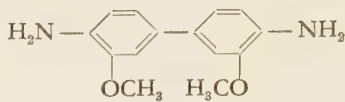


Diaminodiphenylharnstoff

Substantive Farbstoffe liefern ferner die 3,3'-Disubstitutionsprodukte des Benzidins, von denen das Tolidin und das Dianisidin die bekanntesten sind:

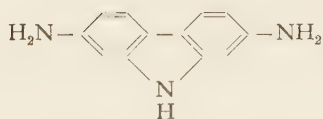


Tolidin

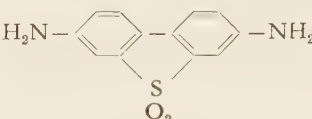


Dianisidin

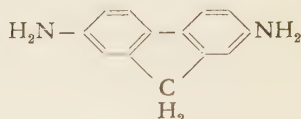
Dagegen sind die Disazofarbstoffe aus 2,2'-disubstituierten Benzidin-derivaten nicht substantiv. Schließt jedoch in 2,2'-Stellung eine zweiwertige Gruppe einen fünfgliedrigen Ring, so gelangen wir wieder zu Komponenten für substantive Farbstoffe, wie zum Beispiel beim:



Diaminocarbazol



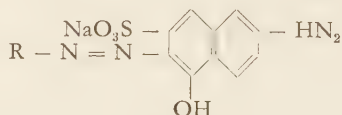
Benzidinsulfon



Diaminofluoren

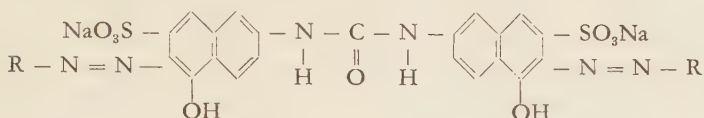
Auf para-Diamine höherer Ringsysteme, wie des Terphenyls, des Fluoranthrens, des Pyrens usw. sei der Vollständigkeit halber nur hingewiesen. Auch sie können zum Aufbau substantiver Disazofarbstoffe verwendet werden, haben aber wegen ihres hohen Preises bisher noch keine technische Verwendung gefunden.

Bemerkenswert ist, daß auch das 1,5-Naphthylendiamin, welches kein para-Diamin ist, durch Tetrazotieren und Kuppeln mit geeigneten passiven Komponenten substantive Baumwollfarbstoffe gibt. Im Gegensatz zum 1,4- und 1,5-Naphthylendiamin geben die 1,3-, 1,6-, 1,7- und 2,7-Naphthylendiamine keine substantiven Produkte. Besonders hervorgehoben werden muß noch, daß Monoazofarbstoffe, die durch Kuppeln eines Diazoniumsalzes mit J-säure (2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure) in alkalischer Lösung dargestellt sind, schon eine gewisse Substantivität zeigen:

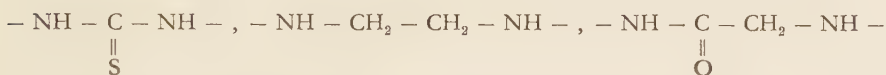


Freilich ist diese Substantivität für die Zwecke der Praxis meist nicht hinreichend. Sie läßt sich aber ganz erheblich steigern, wenn man als passive

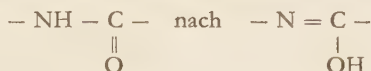
Komponente den Harnstoff der J-säure verwendet. Es sind dies die Farbstoffe des Benzoechtscharlactypus:



Anstatt zwei Moleküle J-säure durch Phosgen zu einem Harnstoffderivat zusammenzuschweißen, kann die Verkettung auch mit Thiophosgen oder Schwefelkohlenstoff, mit Äthylbromid, mit Chloracetylchlorid u.a.m. vorgenommen werden. Es sind dann die beiden Moleküle Monoazofarbstoff verkettet mit:

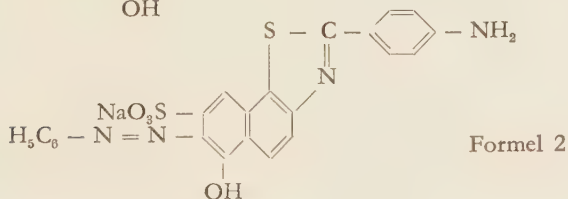
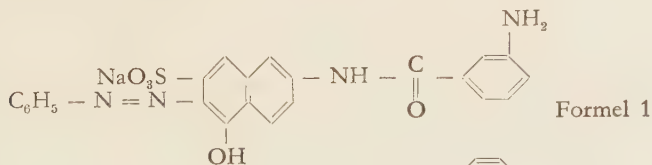


Dies ist deswegen interessant, weil sich vor allem bei der letzten Gruppe selbst bei der durchaus fragwürdigen Annahme einer Enolisierung von:



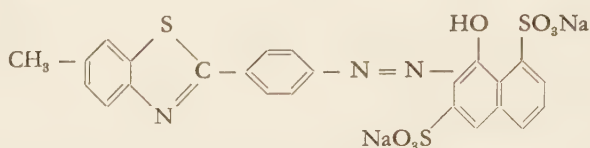
ein konjugiertes System zwischen beiden Monoazofarbstoffen nicht konstruieren läßt.

Ein anderes Verfahren zur Erhöhung der Substantivität der Monoazofarbstoffe aus J-säure besteht darin, daß man der Aminogruppe der J-säure in geeigneter Weise einen aromatischen Rest mit einer diazotierbaren Aminogruppe anbringt, etwa durch Umsatz der J-säure mit m-Nitrobenzoylchlorid, und anschließender Reduktion mit Natriumsulfid (Formel 1). Man kann die Aminophenylgruppe auch über ein heterocyclisches Ringsystem mit der J-säure verknüpfen (Formel 2). In alkalischer Lösung wird dann mit einem Diazoniumsalz gekuppelt, zum Beispiel zu:



Diese Farbstoffe, die sogenannten Rosanthrene, ziehen auf Baumwolle mit unscheinbar orange bis roten Tönen, die sich aber durch Diazotieren auf der Faser und Kuppeln mit β -Naphthol u. a. zu schönen, echten gelbrot bis bordeaux Tönen entwickeln lassen. In den Azofarbstoffen aus alkalisch angekuppelter J-säure stehen die Azogruppe und die eventuell substituierte Aminogruppe zu einander in 2,6-Stellung. Man hat die Hypothese ausgesprochen, daß die Substantivität damit zusammenhängen könne, daß auch ein 2,6-Naphthochinon (Amphinaphthochinon) existiert, d. h. daß der substantive Charakter mit einer gewissen Annäherung an den amphichinoiden Zustand zusammenhängen könne. Von diesem Argument soll weiter unten noch die Rede sein.

Abschließend sei noch bemerkt, daß auch Monoazofarbstoffe aus diazotiertem Dehydro-thiitoluidin substantiv sind, wie zum Beispiel das klassische Erika 2 GN

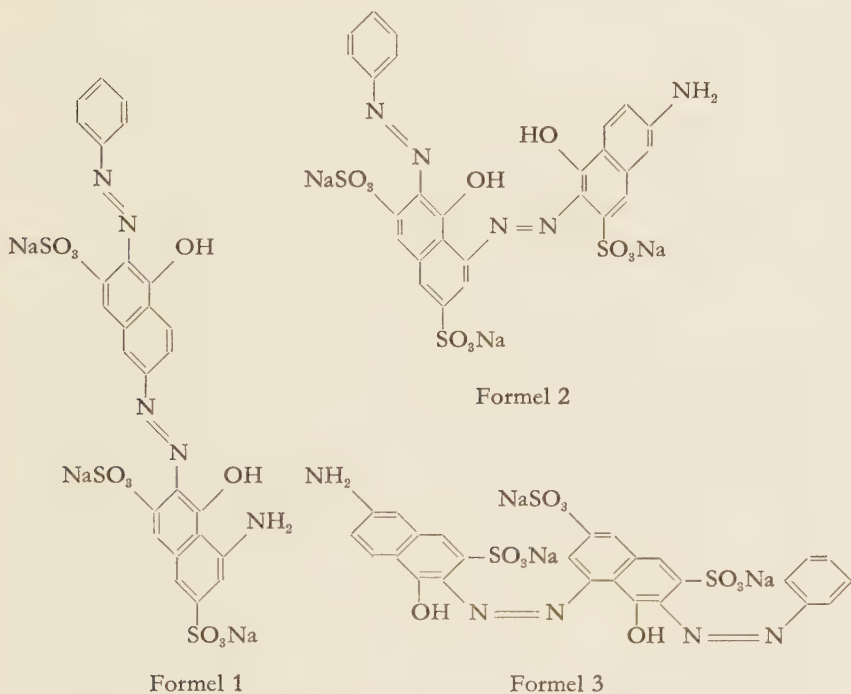


Auf die substantiven Farbstoffe, die nicht der Azoreihe angehören, wie zum Beispiel das Bixin, das Curcumin, das Primulin, soll, wie schon gesagt, an dieser Stelle nicht eingegangen werden.

Die Disazofarbstoffe aus para-Diaminen haben mit dem Bixin, das zu den Carotinoiden gehört, und dem Curcumin, welches ein ungesättigtes Diketon ist, den relativ ausgedehnten, kettenförmigen Aufbau gemeinsam. Es herrscht daher schon früh die Meinung, daß eine lange, geradlinige Kette insbesondere von Azogruppen und aromatischen Resten, die wesentliche Vorbedingung für den substantiven Charakter ist. Es ist das Verdienst K. H. Meyers [17], diese Erkenntnis erstmals in wissenschaftlicher Form ausgesprochen zu haben. Er versuchte an Hand seiner Arbeiten über den Bau der Cellulose in den Jahren um 1928 eine Theorie des substantiven Färbeprozesses zu finden. Dabei glaubte er, in den van der Waalschen Kräften, die die Bindung zwischen Faser und Farbstoff vermittelnden Kräfte gefunden zu haben. Diese Restvalenzkräfte werden natürlich bei einem linearen Molekül, das sich der ebenfalls linear gebauten Cellulosefaser anlagern kann, wirksamer sein, als bei einem angular gebauten Teilchen. Als Stütze seiner Ansicht kann man das unterschiedliche Verhalten folgenden Isomerenpaars anführen:

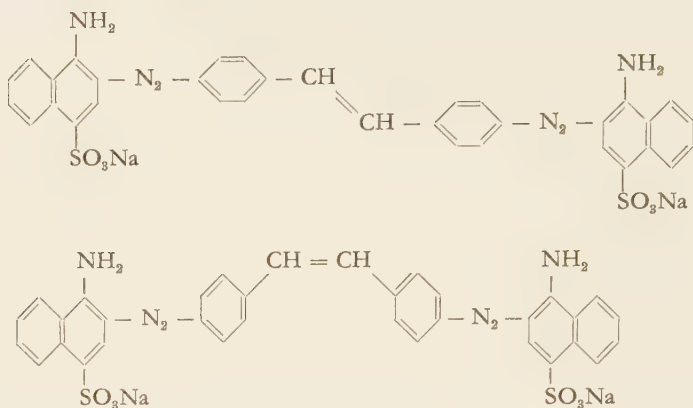
Kuppelt man diazotiertes Anilin in alkalischem Milieu an J-säure, diazotiert dann den Aminofarbstoff und kuppelt ebenfalls alkalisch mit H-säure (1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfosäure), so erhält man den substan-

tiven Farbstoff der Formel 1, dessen langgestreckter Bau schon aus dem Formelbild ersichtlich ist. Kuppelt man umgekehrt das diazotierte Anilin in alkalischer Lösung zuerst an H-säure, und das ebenfalls diazotierte Zwischenprodukt an J-säure, so daß also die J-säure von der Mittelkomponente zur Endkomponente wird, so ist der mit Formel 2 in trans-Konfiguration gezeichnete Farbstoff nicht mehr substantiv. Beide Farbstoffe haben dasselbe Molekulargewicht und dieselben Ausgangsprodukte, nur ist der eine linear, der andere angular gebaut:



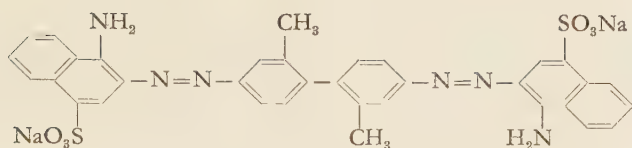
Der mit Formel 2 bezeichnete Farbstoff läßt sich aber auch in der cis-Form formulieren, wobei er, wie Formel 3 zeigt, einen längeren linearen Bau erhält. Bei cis-Konfiguration sollte er befähigt sein, substantiv auf die Faser zu ziehen. Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß bei einfachen Monoazofarbstoffen die trans-Form als die stabilere bekannt ist. Zudem konnte Gilbert [18] mittels Färbeversuchen an Wolle nachweisen, daß die trans-Form der cis-Form beim Aufziehen vorgezogen wird, ja sogar eine Umlagerung der einen in die andere Form statt haben soll. Man darf also annehmen, daß der Farbstoff tatsächlich der trans-Konfiguration entsprechend Formel 2 besitzt.

Es wäre konsequent, nun anzunehmen, daß mit zunehmender Längenausdehnung die Substantivität immer ausgeprägter wird. Wie vorsichtig man mit solchen Verallgemeinerungen sein muß, erhellt eindrücklich aus einer hübschen Untersuchung von Ruggli und Lang [19]. Diese Autoren synthetisierten folgendes Paar von cis- und trans-Isomeren:

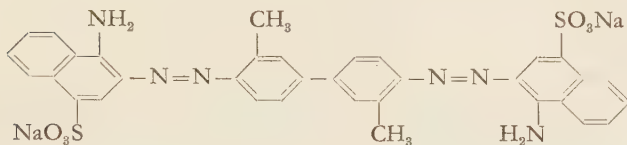


Das cis-Molekül ist offensichtlich kürzer als das trans-Molekül. Also sollte der Farbstoff mit trans-Konstitution wesentlich stärker substantiv sein, als das cis-Isomere. Nun fanden aber Ruggli und Lang, daß genau das Umgekehrte der Fall ist. Die von K. H. Meyer ausgesprochene Regel bedarf also der Modifikation. Es ist durchaus möglich, daß größere lineare Ausdehnung die Substantivität begünstigt. Aber es besteht keine einfache Proportionalität zwischen der linearen Ausdehnung eines Farbstoffes und seinem substantiven Charakter. Es müssen also noch andere Momente mitsprechen.

1933 sprach Hodgson [20] die Hypothese aus, daß nicht langgestreckter, linearer Bau genüge, sondern, daß Koplanarität des Farbstoffs erforderlich sei. Sind in einem Direktfarbstoff mehrere Benzol- oder Naphthalinringe vorhanden, so müssen sie mit den Azogruppen usw. in einer Ebene liegen, wenn Substantivität auftreten soll. Dies zeigt sich besonders schön bei den substituierten Benzidinderivaten. Es wurde bereits oben erwähnt, daß nur diejenigen Benzidinderivate substantive Farbstoffe ergeben, deren Substituenten in 3,3'-Stellung stehen, während die isomeren 2,2'-Substitutionsprodukte keine substantiven Farbstoffe liefern. Dies stellte man schon bald nach der Entdeckung des ersten Benzidinfarbstoffes, dem Kongorot durch Böttiger fest. Metabenzopurpurin 4 B, das 2,2'-Dimethylderivat des Kongorots ist nicht substantiv, während das entsprechende 3,3'-Dimethylderivat, das Benzopurpurin 4 B gut substantiv ist.



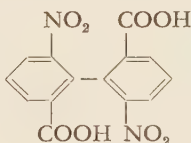
Metabenzopurpurin 4 B



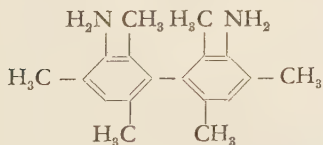
Benzopurpurin 4 B

Besonders interessant ist außerdem, daß das Benzopurpurin 4 B tiefer farbig ist als der «halbe» Farbstoff aus o-Toluidin und Naphthionsäure, während das Metabenzopurpurin 4 B praktisch den gleichen Farbton hat, wie der «halbe» Farbstoff. Das gleiche gilt für alle andern Isomerenpaare. Auch Kongorot ist tiefer farbig als der «halbe» Farbstoff aus Anilin und Naphthionsäure. Dies zeigt uns, daß in den substantiven Farbstoffen die beiden Molekülhälften sich gegenseitig wesentlich stärker beeinflussen, als in den nicht substantiven aus den 2,2'-Disubstitutionsprodukten.

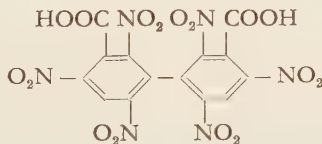
Es ist recht interessant, zu sehen, daß eine technisch so außerordentlich wichtige Regel, daß die 2,2'-Derivate des Benzidins keine substantiven Farbstoffe liefern, ihre Aufklärung gefunden hat durch eine rein akademische Untersuchung über optische Aktivität von Biphenylderivaten. Kenner stellte fest, daß die 2,6'-Dinitrodiphenyl-2',6-Dicarbonsäure



sich in zwei optische Antipoden spalten läßt, trotzdem kein asymmetrisches Kohlenstoffatom im üblichen Sinne vorhanden ist. Roger Adams zeigte, daß auch Biphenylderivate, die in 2,6- und 2',6'-Stellung identische Gruppen tragen, optisch aktiv sind, so zum Beispiel

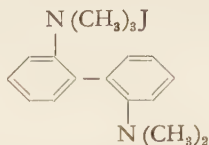


2,2', 4,4', 6,6'-Hexamethyl-
3,3'-diaminodiphenyl



2,2', 4,4', 6,6'-Hexamitro-
diphenyl-3,3'-dicarbonsäure

Turner gelang sogar der Nachweis, daß auch Diphenylderivate, welche nur in 2,2'-Stellung Substituenten tragen, sich in eine rechts- und eine links-Form spalten lassen, wenn die Substituenten einen großen Raum einnehmen, wie zum Beispiel



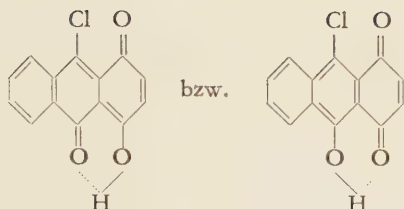
o-(2-Dimethyl-amino-phenyl-phenyltrimethyl)-ammoniumjodid

Die optische Aktivität aller dieser Verbindungen ist darauf zurückzuführen, daß die voluminösen Substituenten eine koplanare Einstellung der beiden Benzolringe unmöglich machen. Die beiden Ringebenen sind gegeneinander mehr oder weniger stark verdreht und damit besitzen die Moleküle keine Symmetrieebene mehr.

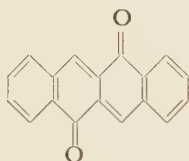
Wie sich mit Atomkalotten nach Stuart und Briegleb leicht demonstrieren läßt, ist auch beim 2,2'-Dimethylbenzidin und anderen 2,2'-Disubstitutionsprodukten eine ebene Lagerung der beiden Benzolringe unmöglich. Tatsächlich ist es auch gelungen, den Benzidin-2,2'-disulfosäure-diphenylester in zwei optisch aktive Formen zu spalten. Somit steht außer Zweifel, daß der ebene Bau eines Farbstoffmoleküls den substantiven Charakter zumindest begünstigt. Bekanntlich hat mesomerer Ausgleich der Elektronendichte koplanare oder nahezu koplanare Struktur zur Voraussetzung. Auffallend ist nun, daß Substantivität hauptsächlich dort auftritt, wo zwei Azogruppen, bzw. eine Azogruppe und eine Azomethingruppe so zueinander stehen, daß zwischen den beiden Stellungen formal ein chinoides Bindungssystem denkbar ist. Dies gilt für die Disazofarbstoffe aus p-Phenylendiamin, für die Disazofarbstoffe aus 4,4'-Diaminodiphenyl (Benzidin u. ä.), in der Naphthalinreihe für die Disazofarbstoffe aus 1,4- und 1,5- Naphthylendiamin. Das 1,5-Naphthochinon selbst ist zwar nicht bekannt; wenn es überhaupt existenzfähig ist, dürfte es sehr labil sein:



Dagegen wird das System stabilisiert durch Annelierung von Benzolringen. So kennt man in der Anthracenreihe ein Derivat dieses chinoiden Systems, den sogenannten Greenschen Körper:

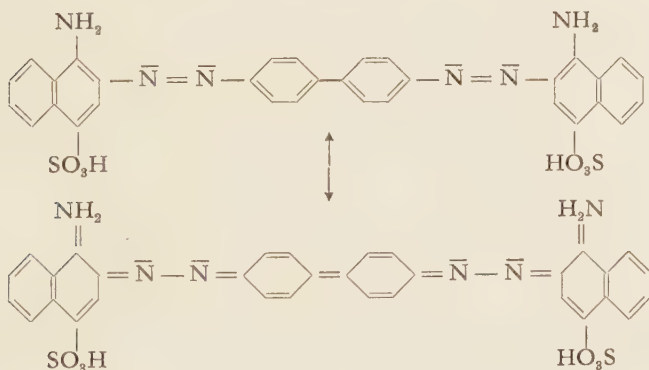


Hier könnte man allerdings noch einwenden, daß eine Wasserstoffbrücke vorliegt und man die Substanz auch als Derivat eines normalen 1,4-Chinons auffassen könne. In der Reihe des Tetracens ist dagegen ein Chinon bekannt, das ganz eindeutig die Struktur des Dibenzo-1,5-Naphthochinons besitzt:



Dibenzo-1,5-Naphthochinon
(5, 11-Tetracenchinon)

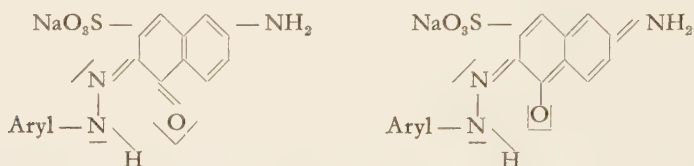
Unter Einbeziehung der unbesetzten Elektronenpaare der Aminogruppe, kann man für das Kongorot zwei Extremformeln zeichnen:



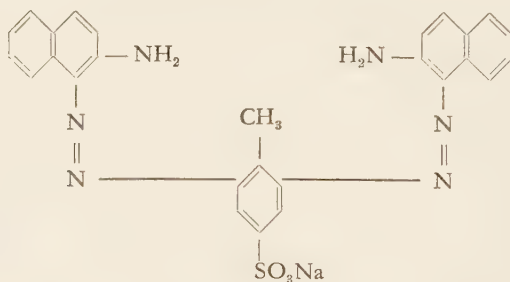
Es bedarf eigentlich keiner Erwähnung, daß im unangeregten Grundzustand die chinoide Extremform im Kongorot nur zu einem sehr geringen

Prozentsatz mitwirkt. Aber die Tatsache, daß das Kongorot tiefer farbig ist als der « halbe » Farbstoff, zeigt uns doch, daß sie ein klein wenig mitbeteiligt ist.

Die gleiche Schreibweise läßt sich anwenden bei den Disazofarbstoffen aus den andern eben erwähnten Diaminen, denen formal wenigstens Chinone entsprechen können. Vielleicht erklärt sich auch so die mäßige Substantivität der Monoazofarbstoffe, die mit alkalisch angekuppelter J-säure erhalten werden. Die Azogruppe und die Aminogruppe befinden sich hier in 2,6-Stellung zueinander. Nun existiert bekanntlich auch ein 2,6-Naphthochinon. Das Bild wird hier dadurch etwas kompliziert, daß diese Farbstoffe gleichzeitig o-Oxyazofarbstoffe, bzw. Naphthochinonarylhidrazone sind, d. h. daß eine Wasserstoffbrücke vorliegt. Der Einfachheit halber wird im folgenden die Arylhidrazonformel benutzt:

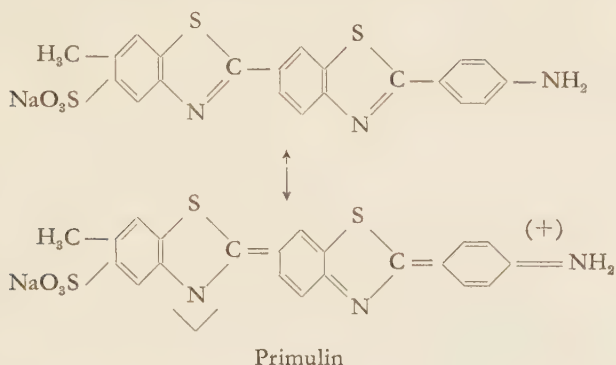


Es würde sich nicht rechtfertigen lassen, die Behauptung aufzustellen, daß die Möglichkeit einer chinoiden Extremform Voraussetzung für den substantiven Charakter ist. Es gibt nämlich vereinzelte substantive Farbstoffe, bei denen es auch beim besten Willen nicht möglich ist, ein langkettiges, chinoides System aufzuzeichnen, so zum Beispiel beim Toluylenorange RR:



Hier stehen die beiden Azogruppen zueinander in m-Stellung, so daß der mittlere Benzolring unmöglich an einem chinoiden System beteiligt sein kann. Es scheint vielmehr so zu sein, daß für Substantivität ausreichende Koplanarität auch ohne die Möglichkeit einer chinoiden Extremform vorliegen kann; nur wird dort, wo eine gewisse Annäherung an den chinoiden Zustand möglich ist, die Koplanarität stabilisiert.

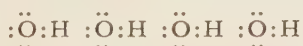
Diese Betrachtungsweise läßt sich auch auf das Primulin sowie auf die Monoazofarbstoffe aus Dehydro-thio-toluidin-sulfosäure (Erikafarbstoffe) übertragen. Zum Beispiel:



Auch hier werden die chinoiden Extremformen im unangeregten Grundzustand nur zu einem sehr geringen Prozentsatz beteiligt sein.

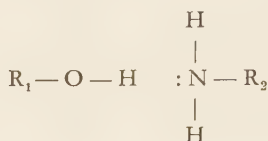
Im Bestreben, die Theorie der Substantivität weiter zu entwickeln, begannen verschiedene Forscher (Atsuki, Valkò, Eistert, Schirm u. a. m.) sich mit der Art der Bindung zwischen der Cellulose und dem Farbstoffmolekül zu beschäftigen. Anders als bei der Wolle, wo rein elektrostatische Kräfte wirksam sind, wurden bei der Baumwollfärberei sogenannte Restvalenzkräfte oder van der Waalsche Kräfte, über deren Natur aber sehr wenig Klarheit herrschte, für die Absorption verantwortlich gemacht. Valkò [21] und Eistert führten, unterstützt von Boulton und Morton [22] sowie von Rose [23], die Wasserstoffbrücken als bindendes Element zwischen Farbstoff und Faser in die Substantivitätstheorie ein.

Aus der anorganischen Chemie ist bekannt, daß das Wasser einen im Vergleich zu andern Wasserstoffverbindungen viel zu hohen Schmelz- und Siedepunkt hat. Diese Anomalie des Wassers wird auf eine Assoziation der Wassermoleküle zu größeren Verbänden zurückgeführt, die dadurch zustande kommt, daß Wasserstoffionen wechselseitig durch die freien Elektronenpaare zweier Sauerstoffatome gebunden werden, und somit eine zwischenmolekulare Bindung – genannt Wasserstoffbrücke – bilden (Definition nach Holleman-Wiborg):

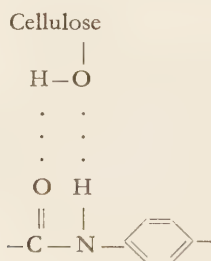


Gleich wie am Sauerstoffatom des Wassers haben wir auch am Stickstoffatom des Ammoniaks und seiner Abkömmlinge freie Elektronenpaare, die,

wie das Beispiel einer Molekülverbindung eines Phenols und eines Amins zeigt, Wasserstoffbrücken bilden können:

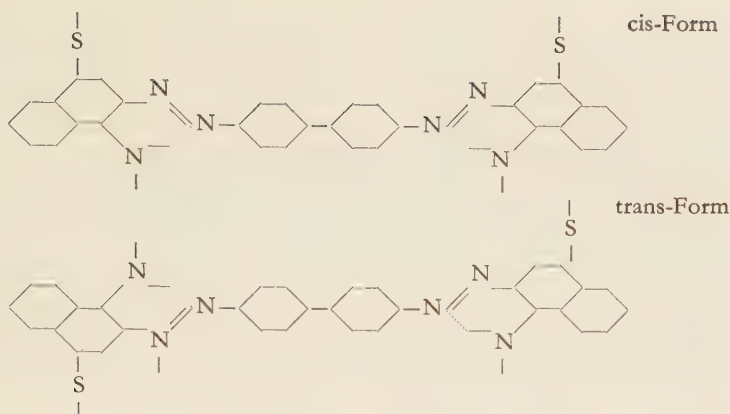


Diese zuerst an anorganischen Stoffen entwickelte Theorie bewährte sich anschließend auch in der organischen Chemie. So lassen sich die hohen Schmelz- und Siedepunkte der Carbonsäuren unter der Annahme von Wasserstoffbrücken durch Dimerisierung leicht verstehen. Valkø übertrug nun diese Anschauung auch auf die Bindung zwischen Cellulose und Farbstoff, die er sich folgendermaßen vorstellte:



1935 führte Rose Berechnungen durch, wonach bei Direktfarbstoffen aus Benzidin u.ä. die wasserstoffbrückenbildenden Amino-, bzw. Oxygruppen einen Abstand von 10,8 Å haben. Dieselbe Ansicht hatte vorher schon Paine [24] in einer Privatmitteilung geäußert. Sie folgerten daraus, daß um Substantivität zu erzeugen, mindestens zwei Wasserstoffbrücken notwendig sein müssen. Da nun die Länge der Cellobiosereste, aus welchen die Cellulose aufgebaut ist, zu 10,3 Å bestimmt wurde, lag es nahe, anzunehmen, daß bei der Färbung der Cellulose auf einen Cellobioserest, verbunden durch zwei Wasserstoffbrücken, ein Farbstoffmolekül kommt.

An einem im Jahre 1953 von der Faraday Society veranstalteten Kolloquium sprach Herr PD Dr. H. Zollinger [25] von der Universität Basel über neuere Berechnungen der für die Wasserstoffbrückentheorie wesentlichen Abstände. Als Beispiel wählte er das bekannte Kongorot:



Nach den Berechnungen von Paine [24] beträgt der Abstand der Wasserstoffbrücken, die nach Vickerstaff [26] von den Aminowasserstoffen gebildet werden, 10,8 Å. Zollinger kam nun aber zu ganz anderen Werten, nämlich:

$$\begin{array}{ll} \text{für die cis-Form} & = 15,3 \text{ Å und} \\ \text{für die trans-Form} & = 16,2 \text{ Å} \end{array}$$

Die andern zwei Wasserstoffatome sind als Wasserstoffbrücken an den Azostickstoff gebunden. Das Öffnen dieser Bindung müßte sich in einer Änderung der Lichtabsorption zeigen, die aber niemals beobachtet wurde. Als einziges wasserstoffbrückenbildendes Atompaar ist aber eben dieser dem Benzidinkern am nächsten liegende Azostickstoff mit 10,1 Å errechnet worden. Das freie Elektronenpaar dieses Atoms aber ist durch die Wasserstoffbrücke zum Aminowasserstoff bereits besetzt, und aus anderen Gebieten der Chemie (z.B. Komplexchemie) wissen wir, daß der Stickstoff nur eine Wasserstoffbrücke bilden kann [25].

Ähnliche Verhältnisse ergeben sich auch bei einer neuen Berechnung des Chrysophenin G (4,4'-Diaminostilben- 2,2' - disulfosäure $\rightleftharpoons$ 2 Phenol und anschließender Veresterung der Phenole mit Äthylalkohol). Die Werte betragen hier:

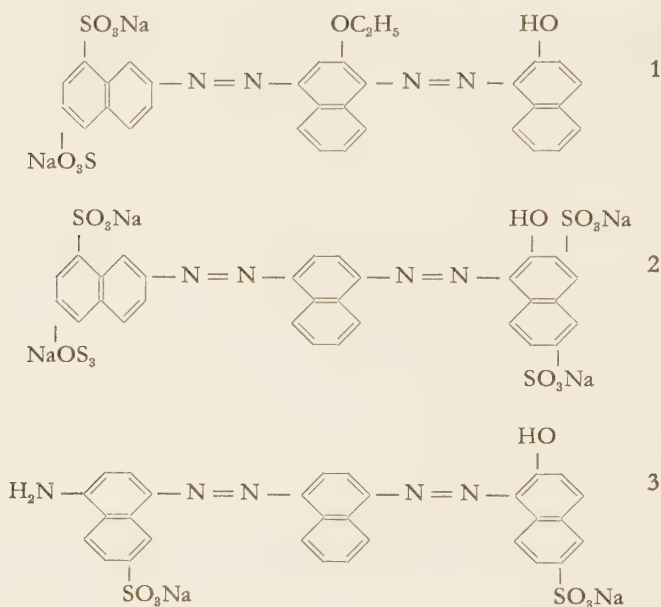
$$\begin{array}{ll} \text{Abstand der phenolischen Sauerstoffe:} & 24,8 \text{ Å} \\ \text{Abstand der Azostickstoffatome:} & 12,2 \text{ Å und} \\ & 13,6 \text{ Å} \end{array}$$

Somit muß die Theorie der Wasserstoffbrücken als bindendes Element zwischen Farbstoff und Faser erneut als fraglich bezeichnet werden. Erst weitere Untersuchungen werden uns ermöglichen hier weiter zu kommen.

Neben den oben beschriebenen substantivitätsfördernden Konstitutionsbedingungen ist auch der Einfluß der Sulfogruppen zu berücksichtigen. Eine Vermehrung derselben vergrößert die Wasserlöslichkeit, vermindert

aber die Substantivität. Durch die erhöhte Wasserlöslichkeit werden die sich bildenden Gleichgewichte zwischen dem in Lösung befindlichen und dem auf die Faser aufgezogenen Farbstoff mehr nach der wässrigen Phase verschoben. Dazu kommt, daß durch die Einführung neuer negativer Gruppen die elektrostatische Abstoßung des Farbstoffes durch die in der Lösung ebenfalls negativ aufgeladene Cellulose vergrößert wird. Somit kann die Substantivitätsverminderung durch Vermehrung der Sulfogruppen auf zwei Arten erklärt werden.

E. Schirm [27] untersuchte neben dem Einfluß der Vermehrung der Sulfogruppen auch den Einfluß der Stellung der neu eingeführten Sulfogruppen. Er verglich u.a. die drei nahverwandten Farbstoffe Diaminblau 6 G (1), Naphtholschwarz B (2) und Diaminogenblau BB (3) von Cassella.



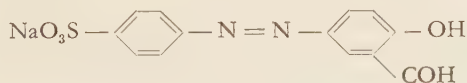
Farbstoff (1) und (3) sind substantiv, während das Naphtholschwarz nur als Wollfarbstoff Verwendung findet. (1) und (2) unterscheiden sich, abgesehen von der Äthoxygruppe im mittleren Kern von (1), die aber belanglos sein dürfte, in nichts anderem, als daß der Farbstoff (2) zwei Sulfogruppen mehr hat. Schirm führt nun das Nichtvorhandensein der Substantivität bei (2) auf diese zwei zusätzlichen Sulfogruppen und ihre Stellung im 3. Kern zurück, doch soll an dieser Stelle auf die Schirmschen Schlußfolgerungen nicht weiter eingegangen werden, da diese Fragen und ihre Untersuchungen noch zu sehr im Fluße sind.

Die soeben skizzierten Untersuchungen und Betrachtungen über die Zusammenhänge zwischen Substantivität und Konstitution lassen heute noch keine absolut gesicherten Rückschlüsse zu; doch kann man als äußerst wahrscheinlich annehmen, daß Farbstoffe mit einem langen, kettenähnlichen Bau, verbunden mit einer koplanaren Lage der Benzol- und Naphthalinringe oder konjugierten Systemen eher substantiven Charakter zeigen als die andern. Ob dabei die Möglichkeit einer chinoiden Extremform einen wesentlichen Anteil hat, muß weiteren Reihenversuchen anheim gestellt werden, wie auch das Problem der Wasserstoffbrücken noch genauerer Untersuchungen bedarf.

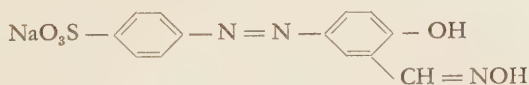
V.

Während der Ausarbeitung seiner Dissertation erkannte F. Iber [28], daß bei komplexbildenden Farbstoffen der Salicylidendiiminreihe die Substantivität durch Komplexbildung wesentlich gesteigert werden kann. Diese, durch den Einbau eines Metallatoms in den Farbstoff hervorgerufene Erhöhung der Substantivität war bis zu jenem Zeitpunkt, d. h. im Jahre 1952, in der Literatur noch nicht beschrieben, und bedeutet ein neues Element für die Substantivitätsforschung; nicht so sehr für die Fragen des Zusammenhangs zwischen Substantivität und Konstitution, wohl aber für die Frage, wie die konstitutionellen Vorbedingungen für das Auftreten des substantiven Charakters erreicht werden können. Iber beschränkte sich bei der Prüfung der Ausfärbungen seiner Farbstoffe auf den optischen Eindruck der Färbungen, was sich dadurch rechtfertigen ließ, daß seine Arbeit mehr auf die Zusammenhänge zwischen Konstitution und Farbe ausgerichtet war. Einer wissenschaftlich einwandfreien Beurteilung dieses Phänomens genügt aber diese optische Untersuchung nicht. Wir stellten uns deshalb als Thema der vorliegenden Arbeit die quantitative Ausarbeitung der von Iber gefundenen Substantivitätsverstärkung durch Komplexbildung.

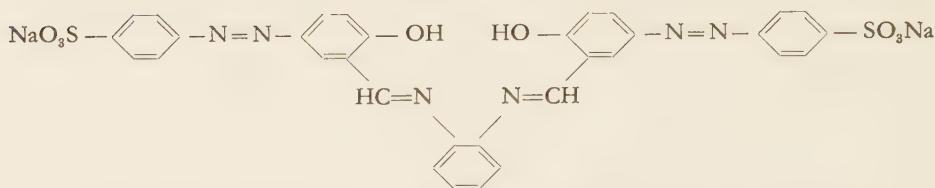
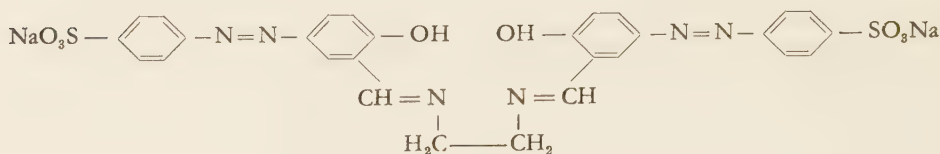
F. Iber färbte folgende Vertreter der von ihm synthetisierten Farbstoffe aus: Der durch alkalisches Kuppeln von Salicylaldehyd mit diazotierter Sulfanilsäure erhaltene 4-Sulfobenzol-azo-salicylaldehyd



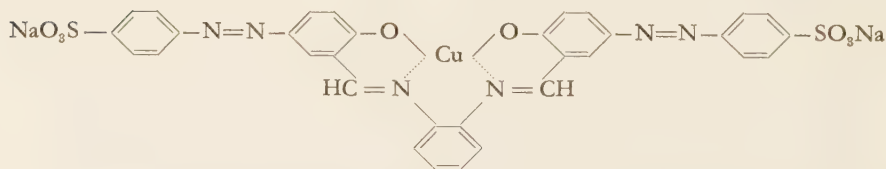
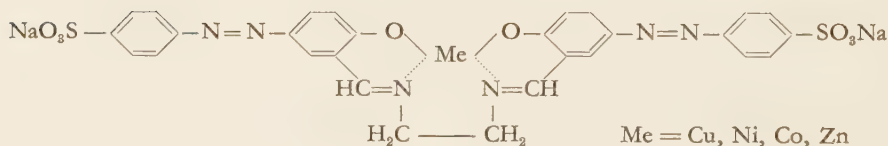
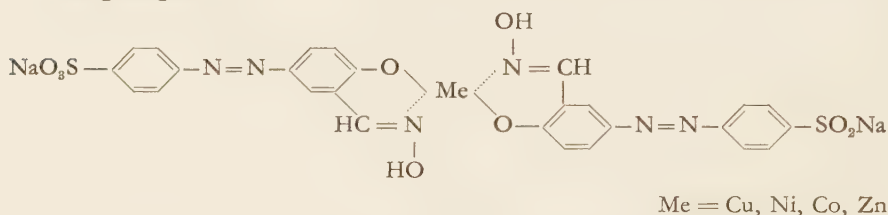
wird einerseits mit Hydroxylamin zum Aldoxim



und anderseits mit Äthylendiamin und o-Phenylendiamin zu den entsprechenden Diiminen kondensiert.



Die Kupfer-, Nickel-, Zink- und Kobaltkomplexe dieser drei Verbindungen lassen sich durch einstündiges Erwärmen der sodaalkalischen Lösungen mit den entsprechenden Metallcarbonaten leicht erhalten. Als leicht lösliche Natriumsalze werden sie aus ihren Lösungen mit gesättigter Kochsalzlösung ausgesalzen.



Natürlich lassen sich die Metallatome auch mit anderen Metallsalzen in das organische Molekül einbauen. Die Verwendung der Carbonate hat aber

gegenüber den Acetaten, Sulfaten u. a. den Vorteil, daß wir in einem Arbeitsgang die entsprechenden Natriumsalze der Komplexe erhalten, die sonst, wie auf Seite 19 und 20 ausgeführt, nur auf dem Umweg über die Metallsulfosalze durch Umsatz mit Soda dargestellt werden können.

Da Iber, wie schon gesagt, sich mit der optischen Prüfung der Ausfärbungen begnügte, ergab sich als erstes die genaue Bestimmung der Substantivitäten der beschriebenen Farbstoffe und Komplexe.

Das gelbe Aldoxim, nach der Vorschrift von E. Tummeley [29] dargestellt, löst sich sehr gut mit gelber Farbe im Wasser. Seine in Wasser ebenfalls gut löslichen Komplexe weisen folgende Farben auf:

Tabelle 1

Farben der Komplexe des 4-Sulfobenzol-azo-salicylaldoxims.

Komplexe	Feste Substanz	Lösungsfarbe in Wasser	Ausfärbung
Kupfer	braun	braun	Citronengelb
Nickel	braun	orange	schwach gelb
Kobalt	schwarz	dunkel braun-rot	weiß
Zink	gelbbraun	orange	gelb (unegal)

Diese Farbstoffe und Komplexe wurden nun nach der auf Seite 30 beschriebenen Methode ausgefärbt und anschließend ihre Substantivität bestimmt.

Aus den in Kapitel IV beschriebenen Zusammenhängen zwischen Konstitution und Substantivität ergibt sich, daß eine Verstärkung des substantiven Charakters sowohl durch einen verlängerten, kettenähnlichen Bau als auch durch eine größere Koplanarität erreicht werden kann. Man konnte deshalb mit der Möglichkeit rechnen, daß schon die Umwandlung des Aldehyds in sein Oxim, bzw. ein Diimin der oben erwähnten Art, eine Substantivitätsverstärkung hervorrufen könne. Ich prüfte deshalb als erstes den 4-Sulfobenzol-azo-salicylaldehyd, dessen Substantivität einen Wert von 8,37 % ergab, obwohl opt. keine Färbung zu erkennen war.

Im Gegensatz zu Iber, der dem Aldoxim keine färberischen Eigenschaften zuschrieb, ergab meine Ausfärbung ein schwaches Braungelb. Die titrimetrische Bestimmung der Haftbarkeit lieferte einen Wert von 14,9 %, d. h. die Aldoximbildung steigert die Substantivität dieses Farbstoffes um den absoluten Wert von 6,6 %, oder, bezogen auf den Aldehyd gleich 100, um 79,75 %.

Vielleicht ist diese doch immerhin beachtliche Steigerung der Substantivität weniger auf die Vergrößerung des Moleküls durch die Oximbildung zurückzuführen, als vielmehr darauf, daß sich zwischen der o-ständigen Hydroxylgruppe und dem Oximstickstoff eine Wasserstoffbrücke bildet,

wodurch ein weiteres ebenes Ringsystem hinzukommt. Es sei jedoch ausdrücklich betont, daß dieser Erklärungsversuch noch einen hypothetischen Charakter hat.

Interessant sind die Ergebnisse der Komplexausfärbungen. Es zeigt sich hier eine durch die ganze Arbeit in Erscheinung tretende Unterteilung der untersuchten Komplexe in zwei Gruppen. Die Kupfer-, Nickel- und Zinkkomplexe verstärken die Substantivität der Farbstoffe, während das Kobalt seinerseits den substantiven Charakter beträchtlich unterdrückt.

Tabelle 2

Zusammenstellung der Substantivitätsbestimmungen des Aldoxims und seiner Komplexe.

	Cu	Ni	Co	Zn
Aldoxim	14.99	14.99	14.99	14.99
Komplex	24.74	27.44	10.42	25.00
Differenz	9.75	12.45	—4.57	10.01
Proz. Verst. bez. auf Aldoxim = 100	65.43	96.00	—30.66	67.18

Die Verstärkung der Haftbarkeit, deren genaue Werte in Tabelle 2 zusammengefaßt sind, läßt sich dadurch erklären, daß es sich bei diesen Metallen durchwegs um solche handelt, deren normale Koordinationszahl 4 beträgt. Da ihre Koordinationsstellen in einer Ebene liegen, wird den im Molekül vorhandenen Ringen eine ebene Lage aufgezwungen, was von Cox [30] anhand von Röntgenbildern nachgewiesen werden konnte. Neben dieser verstärkten Koplanarität ist anderseits auch die durch die Zusammenschweißung zweier Moleküle zu einem Komplex hervorgerufene Verdoppelung des Moleküls zu beachten, denn dadurch wird der lineare Bau des Teilchens verstärkt.

Die Verminderung der Substantivität durch Komplexbildung mit Kobalt erscheint rätselhaft. In den von Pfeiffer [31] dargestellten und untersuchten Salicylidendiiminkomplexen des Kobalts liegt das Metall in zweiwertiger Form mit Koordinationszahl 4 vor. Diesen Komplexen ist aber eine gewisse Unstabilität der Wertigkeitsstufe eigen, die sich schon darin äußert, daß der Kobaltkomplex des Salicylaldehydaethylendiimins, unter dem Namen Salcomin bekannt, Sauerstoff anlagern und wiederum abgeben kann. Ob in unserem Fall eine ähnliche Reaktion eintreten kann, muß weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Das Kondensationsprodukt mit Äthylendiamin, nach E. Tummeley [29] mit dem Dichlorhydrat des Diamins und einigen Tropfen Pyridin in alkoholischer Lösung dargestellt, löst sich nur mäßig mit gelber Farbe im Wasser.

In verdünnter Sodalösung hingegen ist es leicht orangerot löslich. Die, analog den Aldoximkomplexen in sodaalkalischem Medium durch Erwärmen mit den Carbonaten dargestellten Komplexe zeigen folgende Farben:

Tabelle 3

Farben der Komplexe des 4-Sulfobenzol-azo-salicylaldehydaethylendiimins.

Komplex	Feste Substanz	Lösungsfarbe in Wasser	Ausfärbung
Kupfer	braun	braunrot	citronengelb
Nickel	braunrot	braunrot	orange
Kobalt	schwarzbraun	schwarzbraun	gelb
Zink	gelb	gelborange	gelb

Durch die Komplexbildung entsteht beim 4-Sulfobenzol-azo-salicylaldehyd-aethylendiimin ein tricyclisches, o-kondensiertes Ringsystem, wodurch die freie Drehbarkeit der Äthylenbrücke aufgehoben und den Benzolringen des Aldehyds eine ebene Lage aufgezwungen wird. Da zwischen dem Benzolring des Aldehyds und dem der Sulfanilsäure eine Azogruppe, d. h. eine Doppelbindung liegt, wirkt sich dieser Zwang zur Koplanarität auch auf den Sulfanilsäurerest aus, sodaß wir eine Verstärkung der Substantivität erwarten dürfen. In der Tat zeigen die Bestimmungen der Kupfer-, Nickel- und Zinkkomplexe die erwarteten höheren Werte, während analog dem Aldoximkomplex das Kobalt die auf der Faser verbleibende Menge vermindert.

Tabelle 4

Zusammenstellung der Substantivitätsbestimmungen des 4-Sulfobenzol-azo-salicylaldehyd-aethylendiimins und seine Komplexe.

	Cu	Ni	Co	Zn
Diimin	14.89	14.89	14.89	14.89
Komplex	25.55	26.66	9.53	25.00
Differenz	10.66	11.77	— 5.36	10.11
Proz. Verst. bez. auf Diimin = 100	72.02	79.52	—35.53	68.31

Die auftretende Erhöhung der Substantivität von 6,5 % durch die Kondensation mit Äthylendiamin, oder 78.55 % bez. auf den Aldehyd, kann durch die Verdoppelung des Moleküls und den dadurch bedingten linearen Bau der Molekel erklärt werden, während die weitere Steigerung durch die

Komplexbildung eindeutig der Erzwingung der koplanaren Lagerung durch das Metall zuzuschreiben ist.

Das Kondensationsprodukt des 4-Sulfobenzol-azo-salicylaldehyds mit o-Phenylendiamin wurde ebenfalls schon von Iber dargestellt. Das durch Erwärmen einer alkoholischen Lösung des Aldehyds mit dem Diamin erhaltene braune Pulver löst sich nur mäßig mit grünstichig gelber Farbe im Wasser; in Alkalien dagegen ist es sehr gut dunkelrot löslich. Die bisher beschriebenen Komplexe zeigen, daß mit Ausnahme des Kobalts die verschiedenen Metallatome die Substantivität ungefähr gleich stark erhöhen. Ich beschränkte mich deshalb bei den folgenden komplexbildenden Farbstoffen auf die Darstellung der Kupferverbindung.

Im Gegensatz zu Iber, der den Komplex aus dem freien Aldehyd unter Zugabe des Diamins und des Carbonats herstellte, ging ich nach der schon beschriebenen Reaktion vom Diimin aus, das mit Kupferkarbonat in Gegenwart von etwas Soda umgesetzt wurde.

Tabelle 5
Farben der o-Phenylendiimin-Verbindungen

	Feste Substanz	in Wasser	Ausfärbung
Diimin	braun	grünst. gelb	gelb (schwach, unegal)
Komplex	schwarzbraun	rotbraun	citronengelb

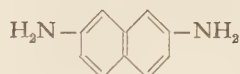
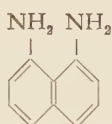
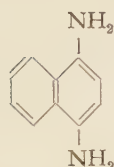
Die Untersuchungen der Aethylendiimin-Kondensationsprodukte lassen uns auch hier eine Veränderung der Menge des aufgezogenen Farbstoffes erwarten. Während die Haftbarkeit beim Grundkörper in derselben Größenordnung wie beim vorhergehend beschriebenen Präparat liegen dürfte, da ja prinzipiell nichts neues auftritt, sollte die Substantivitätssteigerung durch die Komplexbildung etwas größer sein; denn nach Arbeiten verschiedener Autoren spielt auch die Anzahl der zusammenkondensierten Ringe eine Rolle. Im Falle der Kondensation mit o-Phenylendiamin und anschließender Komplexbildung wird die Zahl der im Ringsystem vorhandenen Ringe durch den Benzolring des Diamins um eins vergrößert. Die Substantivitätsbestimmungen ergaben folgendes Bild:

Diimin = 13.43 % Differenz = 5.06 % oder 61.64 % bez. auf Aldehyd
 Komplex = 23.49 % Differenz = 10.06 % oder 75.07 % bez. auf Diimin

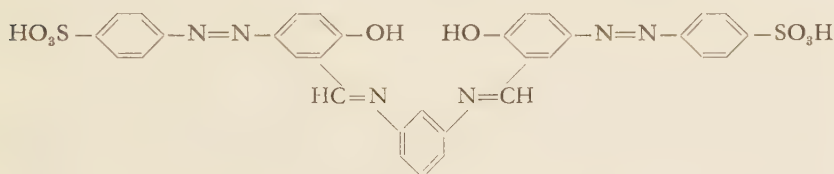
Die vermutete Steigerung der Substantivität durch den Benzolring des Phenylendiamins gegenüber dem Äthylendiamin, also durch eine Erhöhung der im System vorhandenen Ringe, trat, wenn auch in nur sehr geringem Ausmaße, ein.

Es wäre nun interessant zu untersuchen, ob bei Produkten, die durch Kondensation von Naphthylendiaminen, wie sie Pfeiffer verwendete, an-

stelle von Phenylendiaminen eine weitere Steigerung der Substantivität zu erwarten wäre. Es ist dabei an folgende Naphthylendiamine zu denken:

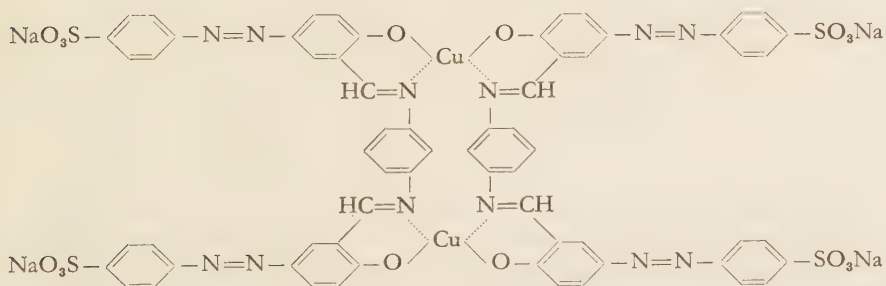


Die bisher untersuchten Komplexe gehören in die Gruppe der «1 : 1-Komplexe», deren gemeinsames Merkmal darin besteht, daß auf ein Farbstoffmolekül formal ein Metallatom kommt. Pfeiffer und Mitarbeiter zeigten in ihrer schon erwähnten, schönen Arbeit, daß es bei der Anwendung der entsprechenden Systeme auch möglich ist, zu Komplexen zu gelangen, deren Zusammensetzung zwei Farbstoffmoleküle auf zwei Metallatome beträgt. Hierzu gehört das Kondensationsprodukt des m-Phenylendiamins mit Salicylaldehyd. Das 4-Sulfobenzol-azo-salicylaldehyd-m-phenylendiimin



ist ein in Wasser schwer, in Alkalien leicht mit roter Farbe lösliches, braunes Pulver, während seine Ausfärbung ein stumpfes braunstichiges Rosa zeigt.

Der Kupferkomplex, dem nach Pfeiffer [32] folgende Formel zukommt



hat im festen Zustand als Pulver ebenfalls einen braunen Farbton; dagegen ist er aber in Wasser, da er ja als Natriumsalz vorliegt, ebenfalls mit brauner Farbe, sehr gut löslich. Im Gegensatz zum o-Phenylendiamin, das die Sub-

stantivität des Salicylaldehyds um rund 55 % erhöht, finden wir beim m-Phenylendiamin eine Verstärkung von 35 %. Die Substantivität des Komplexes ist mit 23,2 % absolut gleichwertig in Substantivitäten der übrigen untersuchten Komplexe. Da nun aber die Substantivitätsverstärkung durch Bildung des Diimins kleiner ist als bei den übrigen Kondensationen, beträgt die relative Verstärkung durch die Komplexbildung 105,5 %. Es zeigt sich also die Möglichkeit, den geringen Effekt der Kondensation durch die Komplexbildung aufzuheben.

Pfeiffer [33] synthetisierte des weitern die Schiffsche Base des Salicylaldehyds mit p-Phenylendiamin. Durch kurzes Erwärmen der entsprechenden Komponenten in alkoholischer Lösung läßt sich die freie Farbsäure als braunes Pulver herstellen, welches durch Umkristallisieren in 2n Sodalösung in schönen Kristallen das Natriumsalz ergibt. Auf Grund des Reaktionsverlaufs und der Analyse darf dem Körper folgende Struktur zugeschrieben werden:



Die Schiffsche Base löst sich in Wasser mit tieferer Farbe und färbt Baumwolle etwas unegal beige an. Die genaue Bestimmung der Substantivität zeigt, daß das p-Phenylendiimin von allen drei Phenylendiimininen die stärkste Substantivität besitzt. Der relative Wert von 16,7 % bedeutet eine Steigerung um rund 100 % bezogen auf den Aldehyd. Der Vergleich der drei Phenylendiimine, deren Substantivitätsverstärkungen zusammengefaßt folgende sind:

p-Phenylendiimin	abs. Wert = 16.7 %
	rel. Wert = 100 %
o-Phenylendiimin	abs. Wert = 13.6 %
	rel. Wert = 62 %
m-Phenylendiimin	abs. Wert = 11.3 %
	rel. Wert = 35 %

zeigt, daß das 1,4-Substitutionsprodukt infolge seines stärker linearen Baues die Substantivität sowohl relativ als auch absolut am stärksten beeinflußt. Weniger groß ist die Substantivitätsverstärkung des o-Derivates und am kleinsten die des m-Phenylendiamins. Dieselben Verhältnisse werden wir weiter unten bei den Naphthionsäurederivaten ebenfalls antreffen.

Entsprechend dem p-Phenylendiamin kann, wie ebenfalls schon von Pfeiffer [34] festgestellt wurde, das Benzidin zur Herstellung Schiffscher

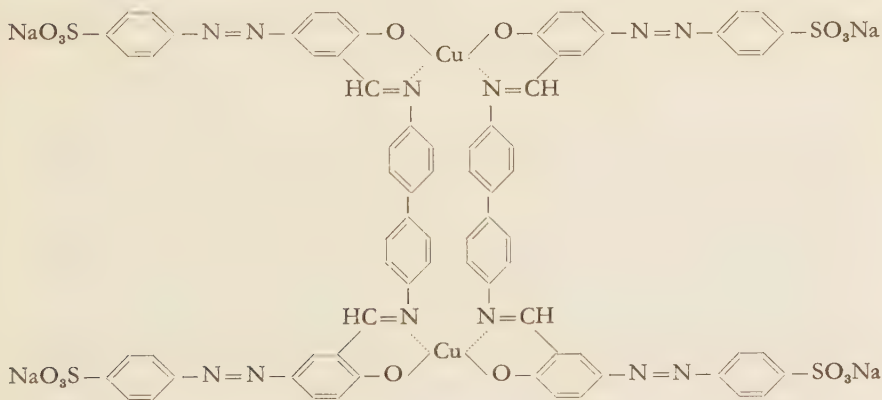
Basen verwendet werden. Der Körper, dem man auf Grund der Analyse folgende Struktur zuschreiben darf,



löst sich in Wasser nur schwer mit gelber Farbe;

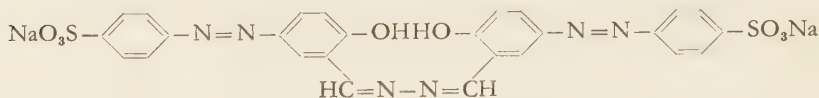
Alkalien verschieben die Farbe nach Orange. Er färbt Baumwolle stark un-
 egal – nur an einigen Stellen – orangegelb an. Trotz diesen mißglückten
 Ausfärbungen ergab die Substantivitätsbestimmung einen Wert von 13.4 %.
 Ich möchte jedoch dieses Resultat nicht als endgültig betrachten. Im Blick
 auf den erzwungenen linearen Bau, sowie auf die Vergrößerung der Molekel
 sollte eigentlich eine stärkere Substantivitätsverstärkung erwartet werden;
 doch ist durch die Untersuchungen von Ruggli an Farbstoffen, dargestellt
 durch das Hintereinanderkuppeln mehrerer J-säuren [35], gezeigt worden,
 daß für das Auftreten der Substantivität neben einer unteren auch eine obere
 Grenze besteht. Es wäre nun möglich, daß unser Benzidinfarbstoff schon
 über dieser Grenze liegt.

Der Komplex, dargestellt durch Erwärmen der sodaalkalischen Lösung des Kondensationsproduktes mit Kupfercarbonat hat nach Pfeiffer folgende Konstitution:



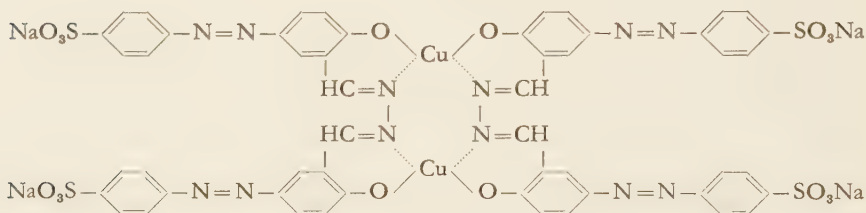
Das grünstichig schwarze Pulver löst sich nur schwer mit derselben Farbe in Wasser; auch in Alkalien ist die Löslichkeit dieses großen Moleküls eher mäßig. In Anbetracht dieser Schwierigkeiten verzichtete ich auf eine Ausfärbung.

Ganz ähnliche Verhältnisse ergeben sich bei der Kondensation des 4-Sulfobenzol-azo-salicylaldehyd mit Hydrazin, nach der Vorschrift von Cajar [36] dargestellt durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung des Aldehyds mit Hydrazinsulfat.



Dieser Körper löst sich orangegelb in Wasser und färbt Baumwolle cremefarben an. Auch er erhöht die Substantivität ungefähr gleich stark wie die Kondensation mit Äthylendiamin, nämlich um 68.94 % (Äthylendiimin 78 %).

Sein Kupferkomplex läßt sich analog dem des Benzidinderivats formulieren, da der bei der Annahme, daß ein Metallatom auf ein Molekel Farbstoff kommt, auftretende Dreiering eine größere Spannung hat, als der hier gezeichnete Sechsering.

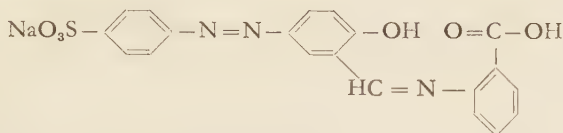


Das braune Pulver, nach der üblichen Methode hergestellt, färbt die Baumwolle aus der gelbbraunen Lösung hellgelb an. Die Vergrößerung des Moleküls, bewirkt durch eine Verdoppelung der Molekel bei der Komplexbildung, sowie die durch das Kupfer erzwungene koplanare Lage der verschiedenen Benzolringe, verstärken selbstverständlich auch in diesem Falle die Substantivität. Wenn der Farbstoff zu 14.09 % auf die Faser zieht, bedeuten die 24.18 % des Komplexes eine Steigerung von rund 72 %.

Alle diese Komplexe zeigen als gemeinsames Merkmal eine Komplexbildung, bei der o-kondensierte, tri- bzw. polycyclische Systeme entstehen.

Neben diesen «2 : 2-Komplexen» kennen wir aber auch solche Verbindungen, bei denen der Azokörper mit einem Benzolring verknüpft ist, dessen o-Substituent mit der Hydroxylgruppe des Salicylaldehyds zur Komplexbildung geeignet ist; allgemeiner, daß Komplexe entstehen können, in denen das Metall in zwei o-kondensierte Ringsysteme eingebaut ist.

Ein solcher Kondensationspartner ist z.B. die Anthranilsäure, deren Kondensationsprodukt mit dem 4-Sulfobenzol-azo-salicylaldehyd folgende Struktur zukommt:

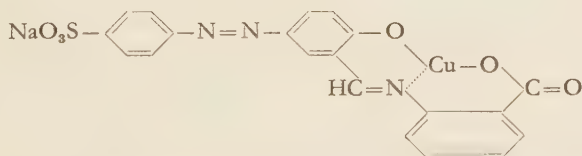


Die Substanz, ein gelbes Pulver, löst sich citronengelb in Wasser; Alkalien verschieben die Farbe nach orange. Baumwolle wird ganz schwach gelb angefärbt. Es scheint auf den ersten Blick, daß die Kondensation mit Anthranilsäure keine starke Erhöhung der Substantivität bewirkt. Eine analytische Bestimmung dieser Eigenschaft zeigt aber, daß diese Verstärkung sich in der gleichen Größenordnung hält, wie etwa die Kondensation mit Hydrazin. Die geringe Farbtiefe der Ausfärbung erklärt sich also einfach aus der geringen Intensität des Kondensationsproduktes.

Tabelle 6

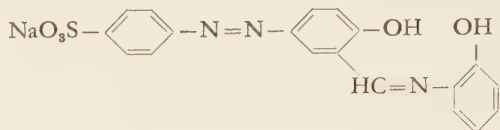
Amin	Aldehyd	Kondensat	Differenz	% Verstärkung
Hydrazin	8.37	14.09	5.72	68.91
Anthranilsäure	8.37	13.68	5.31	62.89

Der aus dem Aldehyd unter Zusatz von Anthranilsäure und Kupfercarbonat durch Erwärmen hergestellte Kupferkomplex ist ein rotbraunes Pulver, das sich in Wasser mit roter Farbe löst.

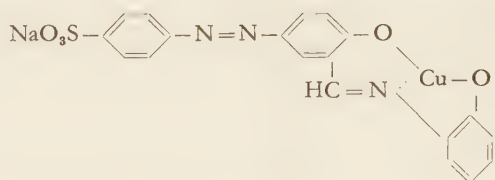


Er färbt die Baumwolle grünstichig gelb an. Die Substantivitätsverstärkung ergab einen absoluten Wert von 10.7 %, was eine Verstärkung um 78 % gegenüber dem Kondensationsprodukt bedeutet. Dies liegt in der gleichen Größenordnung wie die Substantivitätsverstärkungen der tricyclischen Komplexsysteme. Obwohl auch in diesem Falle ein mehrkerniges, lineares, koplanares System entsteht, erscheint das Resultat etwas überraschend, da man bei diesen Komplexen eine, wenn auch nur mäßige Verminderung der Substantivitätsverstärkung erwarten könnte. Daß dies nicht zutrifft, zeigt auch der Komplex des Kondensationsproduktes mit o-Aminophenol.

Nach Haegle [37] läßt sich die Kondensation nach den gleichen Arbeitsbedingungen, wie sie bei den Diaminen angewendet wurden, durchführen.

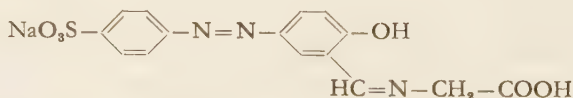


Das orangefarbene, in Wasser mit gelber Farbe lösliche Pulver färbt Baumwolle braunstichig orange an. Im Gegensatz zu den bisher dargestellten Farbstoffen, deren Substantivitäten zwischen 13 und 15 % liegen, ergab dieses Produkt nur einen Wert von 11.15 %, wobei in erster Linie die Abziehbarkeit mit 22.29 % ziemlich hoch liegt. Der Kupferkomplex dieses Körpers



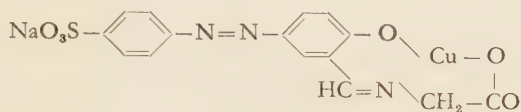
wurde analog demjenigen des Kondensationsproduktes mit Anthranilsäure aus dem freien Aldehyd unter Zusatz des Aminophenols und Kupfercarbonat in sodaalkalischer Lösung hergestellt. Es ist ein schwarzgrünes Pulver, das sich gut braungrün in Wasser löst. Seine Ausfärbung ergibt ein schönes, starkes Citronengelb. Durch die Komplexbildung erhöht sich die Substantivität gegenüber derjenigen des Farbstoffs um rund 107 % (absoluter Wert = 23.09 %), was nichts anderes bedeutet, als daß durch die Komplexbildung die schwache Substantivität des Farbstoffs kompensiert wird. Der Betrag von 23 % liegt auf derselben Höhe wie alle bisher bestimmten Substantivitäten der Kupferkomplexe. Es ist also auch in diesem Fall möglich, eine zu kleine Substantivität durch Komplexbildung auf eine tragbare Höhe zu bringen.

Daß dies aber nicht eine allgemeine Regel darstellt, zeigt der Versuch mit dem Kondensationsprodukt aus dem 4-Sulfobenzol-azo-Salicylaldehyd mit Aminoessigsäure:



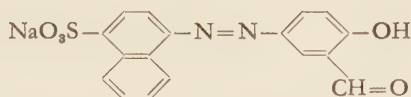
Das in Wasser gelborange lösliche, gelbe Pulver färbt Baumwolle nur schwach gelb an, und zeigt mit 11.13 % dieselbe Substantivität wie das

o-Aminophenolderivat. Sein Kupferkomplex hingegen, dem man folgende Struktur zu erteilen kann:



färbt die Baumwolle mit braungelber Farbe und einer Substantivität von 17.27 % an. Diese relative Verstärkung von 6.1 % oder umgerechnet 55.3 % ist im Vergleich mit den übrigen Komplexverstärkungen etwas kleiner; es dürfte im Moment ziemlich schwer sein, den Grund dieser weniger starken Substantivitätsverstärkung zu finden. Vielleicht liegt hier ein Einfluß der $-\text{CH}_2$ -Gruppe vor, doch sind weitere Untersuchungen in dieser Richtung nicht zu umgehen.

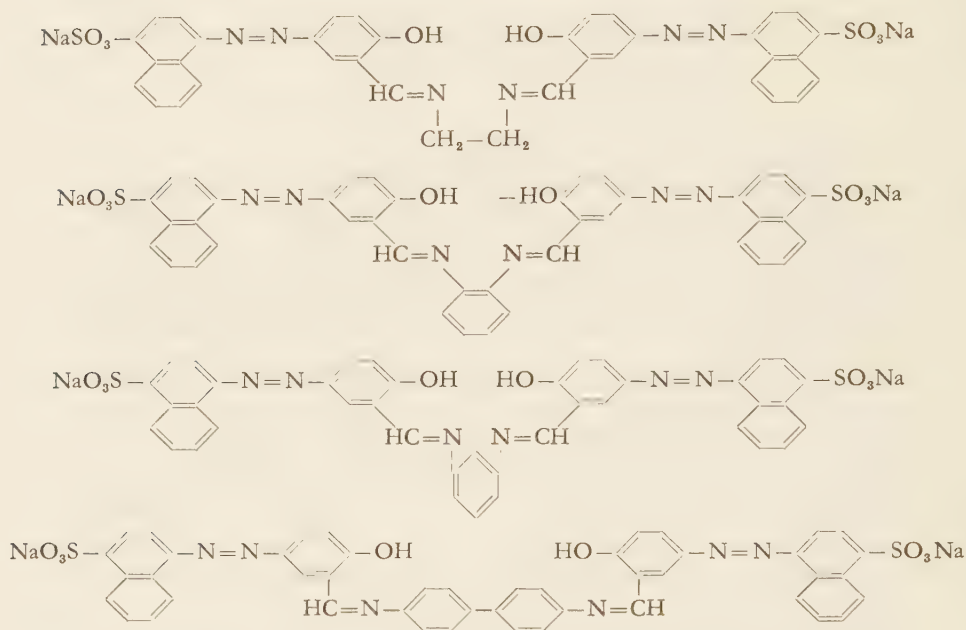
Es war nun interessant im weiteren zu untersuchen, wie sich die Anwendung eines Naphthalinringes anstelle eines Benzolringes auf die Substantivität auswirken wird. Zu diesem Zweck kuppelten wir den Salicylaldehyd nicht wie bisher mit Sulfanilsäure, sondern mit dem entsprechenden Naphthalinderivat, der Naphthionsäure. Der entstehende Farbstoff kristallisiert



in feinen orangefarbenen Nadelchen, die sich in Wasser orange, in Alkalien entsprechend der farbvertiefenden Wirkung des Naphthalinrings rot lösen. Das Sulfanilsäurederivat besitzt, wie schon beschrieben, eine Substantivität von 8,3 %, obwohl optisch keine Färbung zu erkennen ist. Im Gegensatz dazu zeigt das Naphthionsäurederivat eine, wenn auch nur mäßige Färbung – eine Rosatönung. Die Substantivität beträgt 12,5 %, d. h. wir finden eine Substantivitätsverstärkung von 4 % oder bezogen auf das Sulfanilsäurederivat von rund 50 %.

Auch dieses neue Aldehyd läßt sich selbstverständlich mit verschiedenen Diaminen kondensieren. Die Kondensationen wurden nach der üblichen Methode in alkoholischer Lösung durch Kondensation mit dem entsprechenden Diamin hergestellt. Das Äthylendiimin ist ein rotes, in Wasser schwer, mit tieferer Farbe, in Alkalien leicht lösliches Pulver. Die Kondensation mit o-Phenylendiimin ergibt ein orangebraunes Produkt, das dieselben Löslichkeitseigenschaften zeigt wie das Äthylendiiminprodukt. Das 4-Sulfonaphthalin-azo-salicylaldehyd-m-phenylendiimin ist dunkelrotbraun und in Wasser ebenfalls unlöslich. In Alkalien hingegen löst es sich mit oranger Farbe leicht. Das in Wasser unlösliche Benzidinderivat, das ebenfalls rot-

braun ist, löst sich in Alkalien hellrot. Diese Schwerlöslichkeiten sind darauf zurückzuführen, daß wir es mit den freien Farbsäuren zu tun haben.



Ein Vergleich der Ausfärbungen dieser Kondensationsprodukte zeigt, schon rein optisch, daß diese Farbstoffe einen stärker substantiven Charakter besitzen, als die entsprechenden Sulfanilsäurederivate. (Die Farben der Ausfärbungen sind in Tabelle 7 zusammengestellt.)

Tabelle 7

Diamin	Sulfanilsäure	Naphthionsäure
Grundkörper	schwach gelb	schwach rosa
Äthylendiamin	schwach gelb (weiß)	orange
o-Phenylendiamin	gelb	braungelb (ocker)
m-Phenylendiamin	braunstichig rosa	braunrot
Benzidin	unequal gelb (crème)	gelborange

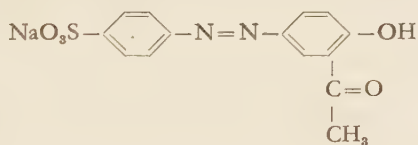
Die Substantivitätsbestimmungen der Ausfärbungen dieser fünf Sulfonaphthalinderivate zeigen, daß die Einführung des Naphthalinrings anstelle des Benzolrings eine Erhöhung der Substantivität bewirkt. Wenn bei den Benzolderivaten die Substantivität zwischen 8 und 15 % liegen, fanden wir bei den Naphthalinderivaten Substantivitäten der Größenordnung von

13.5–20 %. Dies entspricht einer durchschnittlichen Verstärkung von 40–55 %. Im einzelnen zeigt sich folgendes Bild:

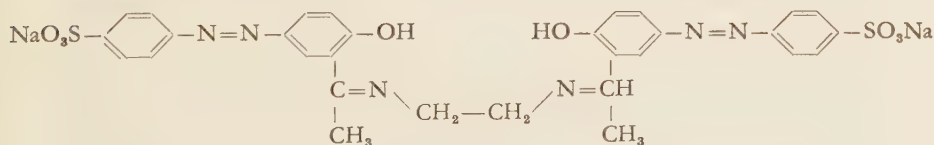
Tabelle 8

Diamin	Substantivität	Verstärkung
Grundkörper	12.50	49.74
Äthylendiamin	20.90	40.60
o-Phenylendiamin	19.63	44.10
m-Phenylendiamin	16.68	46.72
Benzidinderivat	13.53	55.51

Iber [28] zeigte in seiner Arbeit, daß durch die Komplexbildung die Substantivität erhöht wird. Beim Aufbau seiner komplexbildenden Systeme ging er vom Salicylaldehyd aus, den er mit verschiedenen Diaminen kondensierte. Wir gingen in unserer Arbeit nun weiter, indem wir anstelle des Salicylaldehyds das entsprechende Methylketon, das o-Hydroxyacetophenon, verwandten. Es läßt sich sehr einfach aus Phenylacetat mit einer Fries'schen Umlagerung erhalten. Um nun einen Vergleich der Substantivitäten mit Salicylaldehydderivaten zu erhalten, war es selbstverständlich, daß die den Salicylaldehyd-Derivaten entsprechenden Körper hergestellt wurden. Durch Kuppeln mit diazotierter Sulfanilsäure erhält man folgende Körper:



Er ist ein gelbes Pulver, das sich in Wasser leicht löst. In wässriger Lösung läßt er sich mit Äthylendiamindichlorhydrat durch kurzes Erwärmen zum gelben 4-Sulfobenzol-azo-o-hydroxyacetophenon-aethylendiimin kondensieren.



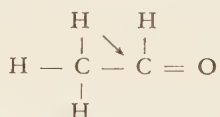
Die freie Säure ist in Wasser schwer, in Alkalien leicht mit gelber Farbe löslich.

Die Ausfärbungen dieser beiden Farbstoffe ergeben beim Keton eine cremefarbene, beim Kondensationsprodukt eine schwach grüngelbe Fär-

bung. Die genaue Bestimmung der Substantivität zeigt ein nicht erwartetes, überraschendes Resultat. Der Ersatz einer Aldehydgruppe durch eine Methylketongruppe erhöht nämlich die Substantivität ganz beträchtlich. Der 4-Sulfobenzol-azo-salicylaldehyd besitzt eine Substantivität von 8.3 %, während die Bestimmung des entsprechenden Methylketons einen Wert von 14.71 % ergab. Etwas schwächer wirkt sich die Verstärkung beim Kondensationsprodukt aus, 21.72 % gegenüber 14.89 %, was einer relativen Verstärkung von 46.14 % entspricht. Diese Substantivitätserhöhung schien im ersten Moment etwas merkwürdig, doch eine Doppelbestimmung zeigte, daß diese Substantivitätsverstärkungen wirklich vorhanden sind.

Eine Erklärung dieser Tatsache zu finden, dürfte sehr schwer sein. Man kann unter anderem den sogenannten Baker-Nathan-Effekt oder, in der englischen Ausdrucksweise, die «Hyperconjugation» für diese Substantivitätsverstärkung verantwortlich machen. Nach den heutigen Anschauungen der theoretisch organischen Chemie, ist einer C-C-Bindung, deren eines C-atom eine Methylgruppe darstellt, ein gewisser Doppelbindungscharakter zuzuschreiben. Es liegt nicht im Rahmen dieser Arbeit, diese Anschauung abzuleiten und an Beispielen ihren Wahrheitsgehalt nachzuweisen. Es möge jedoch an einem Beispiel gezeigt werden, was man sich unter dieser Hyperconjugation vorzustellen hat.

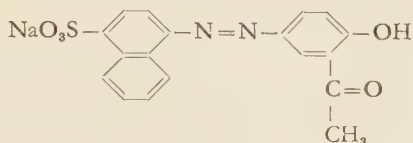
Die C-C-Bindung des Acetaldehyds weist eine Verkürzung gegenüber der C-C-Bindung des Äthans auf. Nach physikalischen Messungen besitzt sie 9 % Doppelbindungscharakter:



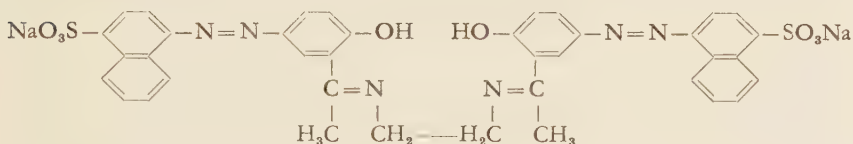
Nach der hier vertretenen Anschauung beteiligen sich die die Bindung zwischen dem Methylwasserstoff und dem Methylkohlenstoff herstellenden Elektronen an der C-C-Bindung. Dies obwohl es sich um reine σ -Elektronen handelt, die ja im Gegensatz zu den π -Elektronen nicht beweglich sind. Es ist in den bisher untersuchten Fällen aber möglich, daß im Blick auf die Kleinheit des Protons eine Elektronenüberlappung sehr wohl statthaben kann. Auf unseren Fall übertragen wäre es durchaus möglich, daß durch die Hyperconjugation der Methylgruppe des Methylketons eine Stabilisierung des Moleküls, durch eine durch diesen Effekt bedingte Verminderung der freien Drehbarkeit, erfolgt.

Durch Kupplung von diazotierter Naphthionsäure mit o-Hydroxyacetophenon erhält man einen braunen Körper, der mit oranger Farbe in

Wasser löslich ist. Nach dem Reaktionsverlauf sowie auch der Analysenergebnisse darf man ihm folgende Formel zuschreiben:



Auch dieser Farbstoff läßt sich mit Äthylendiamin zu einem Diimin kondensieren. Der in Wasser durch kurzes Erwärmen hergestellte orangerote Farbstoff löst sich in Wasser nur schwer mit gelber Farbe. Wir schreiben ihm auf Grund des Reaktionsverlaufs und des Analysenergebnisses folgende Konstitution zu:



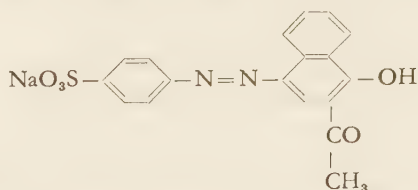
Mit diesen beiden Farbstoffen war es möglich, eine weitere Reihe Methylketonverbindungen auf die völlig unerwartete Substantivitätsverstärkung zu prüfen. Das unkondensierte Methylketon ergab eine Substantivität von 25.28 %, während das Kondensationsprodukt den außerordentlich hohen Wert von 37.50 % aufwies. Es bedeutet dies eine Verstärkung gegenüber den Aldehydderivaten von 102 % bzw. 79.5 %. Diese Zahlen scheinen auf den ersten Blick mit den aus Sulfanilsäure dargestellten Produkten nicht übereinzustimmen.

Sulfanilsäurederivate	76.50	46.14
Naphthionsäurederivate	102.24	76.52

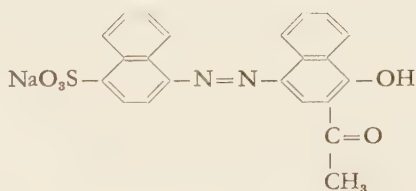
Es zeigen sich jedoch bei beiden Farbstoffgruppen, den freien Methylketonen sowie auch den daraus hergestellten Äthylendiimin, ungefähr dieselben Differenzen, 25,74 % bzw. 30,38 %. Diese, den Naphthionsäurederivaten eigene, höhere Substantivität darf man dem Ersatz des Benzolrings durch einen Naphthalinring zuschreiben.

Da wir bei den oben beschriebenen Farbstoffen den Benzolring der Sulfanilsäure mit einem Naphthalinring vertauscht haben, war es nun mit den Methylketonen möglich, auch den zweiten Benzolring durch einen Naphthalinring zu ersetzen, indem wir anstelle von Acetophenon Acetonaphthol anwandten. Das 2-Acetonaphthol-1 ließ sich aus α -Naphthol und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Zink-II-Chlorid durch kurzes Erwärmen leicht darstellen.

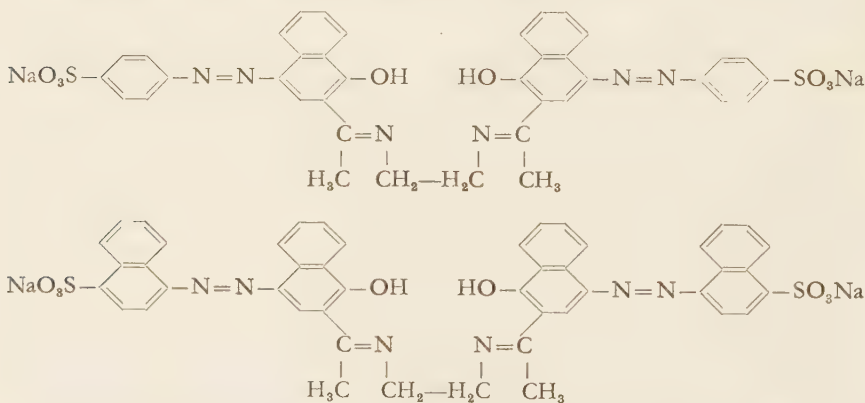
Durch Kuppeln mit diazotierter Sulfanilsäure in alkalischer Lösung erhält man das 4-Sulfobenzol-azo-2-acetonaphthol-1, eine gelbe, in Wasser mit dunkelroter Farbe gut lösliche Substanz.



Das auf dieselbe Art und Weise mit Naphthionsäure hergestellte Produkt ist orangebraun und löst sich in Wasser nur mäßig mit roter Farbe. Wir schreiben ihm folgende Konstitution zu:



Entsprechend dem Salicylaldehyd und dem Acetophenon, läßt sich das Acetonaphthol mit Diaminen in wässriger Lösung zu Schiff'schen Basen kondensieren. Das Sulfanilsäurederivat ist orangefarben, und löst sich in Wasser gut mit dunkelroter Farbe, während das orangebraune Derivat der Naphthionsäure in Wasser nur mäßig mit roter Farbe löslich ist.



Die Ausfärbungen dieser vier Farbstoffe zeigen folgende Farben: Das 4-Sulfobenzol-azo-2-acetonaphthol-1 ergibt ein ziemlich stark unegales

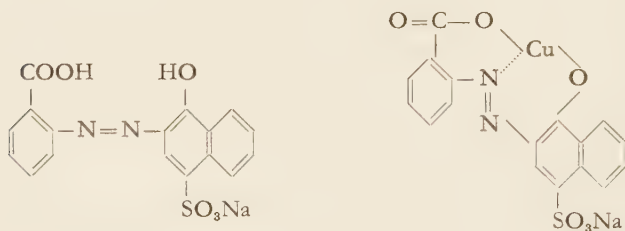
Orange bei einer Substantivität von 17.25 %, sein Kondensationsprodukt mit Äthylendiamin ein stark unegales Orangebraun mit einer Substantivität von 26 %. Das Naphthionsäurederivat färbt gelborange, wobei aber der Farbton ziemlich viel stärker als der des Sulfanilsäurederivates ist. Seine Substantivität beträgt 31.64 %, die des Kondensationsproduktes 41.92 %. Die Ausfärbung des letzteren ist braunorange. Die Verstärkung der Substantivität gegenüber den Acetophenonderivaten ist nicht so stark, wie wenn anstelle der Sulfanilsäure die Naphthionsäure in das Molekül eingebaut wird. Beträgt die Erhöhung im letzteren Falle zwischen 40 und 80 %, so haben wir es hier mit Werten zwischen 17 und 25 % zu tun, wobei das mit Äthylendiamin kondensierte Naphthionsäurederivat mit 11 % etwas aus dem Rahmen fällt. Diese erweiterte Nachbearbeitung der für uns interessanten Teile der Iberschen Dissertation ergibt eindeutig, daß die schon durch Kondensation bewirkte Substantivitätsverstärkung durch die Bildung von Metallkomplexen noch wesentlich gesteigert werden kann. Dabei ist also prinzipiell zwischen der Verstärkung durch Kondensation, die den linearen kettenähnlichen Bau bewirkt, und zwischen der Verstärkung durch Komplexbildung, die die Koplanarität fördert, zu unterscheiden. Diamine, deren Struktur schon die Möglichkeit eines linearen Baues vorweisen, wie das Äthylendiamin oder das p-Phenylendiamin, zeigen dabei eine stärkere Substantivitätsverstärkung als solche, deren Struktur zu angularen Systemen neigen, wie das m-Phenylendiamin. Die Wirkung der Komplexbildungen ist je nach dem untersuchten Metall verschieden. Es lassen sich dabei zwei Gruppen unterscheiden; solche, die die Substantivität verstärken, wie das Ni, das Cu und das Zn, und solche, die die Substantivität vermindern, wie das Co. Eine Erklärung dieses Phänomens wurde schon auf Seite 48 zu geben versucht und soll hier nicht wiederholt werden. Im Anschluß an die hier beschriebenen Untersuchungen soll nochmals auf diese Probleme eingetreten werden.

VI.

Es ist allgemein bekannt, daß die komplexbildenden Farbstoffe in der Praxis eine weite Verbreitung gefunden haben. Es sei nur auf die schon in der Einleitung angeführten beizenziehenden Farbstoffe, auf die Nachchromierungsfarbstoffe u. a. m. hingewiesen. Es lag deshalb nahe, auch diese technischen Produkte in unsere Arbeit miteinzubeziehen. Damit ergab sich auch die Möglichkeit, weitere, für die Substantivität wesentliche Fragen etwas näher zu betrachten. Die Anwendung der Anthranilsäure einerseits und der 3,3'-Benzidindicarbonsäure andererseits als aktive Komponenten ermöglichten

uns eine Untersuchung der Substantivitäten des «halben» und des «ganzen» Farbstoffs. Daß zwischen diesen Farbstoffen ein Unterschied in der Größe der Substantivität auftreten sollte, wurde ja schon auf Seite 37 abgeleitet. Neben diesem «Verdoppelungseffekt» gestatten uns diese Farbstoffe auch einen zweiten, bisher noch nicht erwähnten Komplextyp zu untersuchen. Es sind dies Komplexe der Farbstoffe, deren Substituenten in o,o'-Stellung zur Azogruppe stehen.

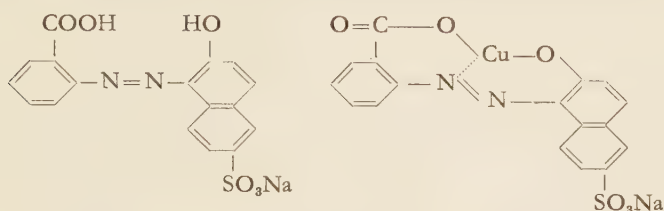
Den ersten dieser Farbstoffe stellten wir durch Diazotieren von Anthranilsäure und Kuppeln mit Neville-Wintersäure (1-Naphthol-4-sulfosäure) dar. Es ist ein violettes Pulver, das sich in Wasser sehr gut mit tiefroter Farbe löst. Mit konz. Schwefelsäure bildet sich eine tiefrohe Halochromie. Sein in sodaalkalischer Lösung dargestellter Kupferkomplex läßt sich als dunkelrotbraunes Pulver isolieren, das sich in Wasser mit brauner Farbe löst, wobei die Frage, ob in wässriger Lösung die koordinative Lücke am Kupferatom mit einem Wassermolekül besetzt ist oder nicht, einstweilen noch unentschieden bleiben muss.



Die Ausfärbungen dieser zwei Azokörper ergeben rosarote Farbtöne. Diejenige des Komplexes ist etwas violettstichig, während der Farbstoff selbst ein rotes Rosarot zeigt. Die Bestimmung der Substantivität zeigt, daß wir auch hier durch die Komplexbildung eine Verstärkung des substantiven Charakters finden: Sie beträgt 44,0 %, bezogen auf den Farbstoff = 100 %, wobei die einzelnen Substantivitätswerte für den Farbstoff 17,46 % und für den Komplex 25,13 % betragen.

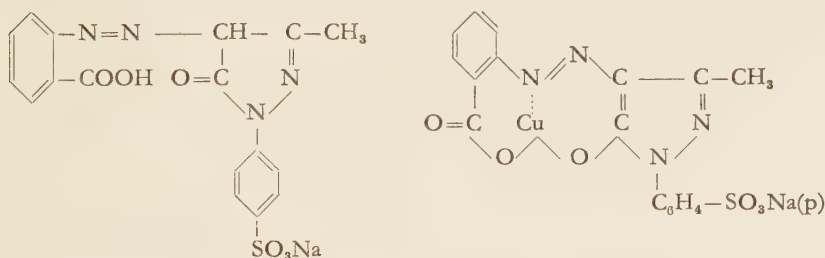
Durch Kuppeln von diazotierter Anthranilsäure mit Schäffersäure (2-Naphthol-6-sulfosäure) erhält man einen isomeren Farbstoff. Durch Umkristallisieren aus verdünntem Eisessig kann man ihn in Form von kleinen, verfilzten Nadelchen darstellen. Er löst sich in Wasser orange; auf Zusatz von Alkalien findet Farbumschlag nach Rot statt. Im Handel findet er sich unter dem Namen Pigmentscharlach G. Ganz analog den bisher beschriebenen Komplexen, läßt sich auch sein Kupferkomplex leicht durch einstündiges

Erwärmen der sodaalkalischen Lösung mit Kupferkarbonat darstellen. Es ist ein in Wasser mit rotvioletter Farbe leicht lösliches, schwarzes Pulver.



Der Farbstoff färbt die Baumwolle orange an, während sein Komplex ein Orangebraun ergibt. Aus den einzelnen Substantivitätswerten, die für den Farbstoff 12,59 %, für den Komplex 26,22 % betragen, läßt sich die Substantivitätsverstärkung leicht zu 110,0 % oder absolut um 13,63 % berechnen.

Als dritte passive Komponente wendeten wir das in der Farbenchemie allgemein bekannte Sulfophenylmethylpyrazolon an. Der Farbstoff läßt sich aus Wasser in schönen, mikroskopisch kleinen, orangefarbenen Kristallen erhalten. Er ist in Wasser und Alkalien orange löslich. Durch Erwärmen der sodaalkalischen Lösung mit Kupferkarbonat erhalten wir auch in diesem Falle den Kupferkomplex. Es ist ein stahlblaues Pulver, das sich in Wasser und Alkalien grünstichig braungelb löst.

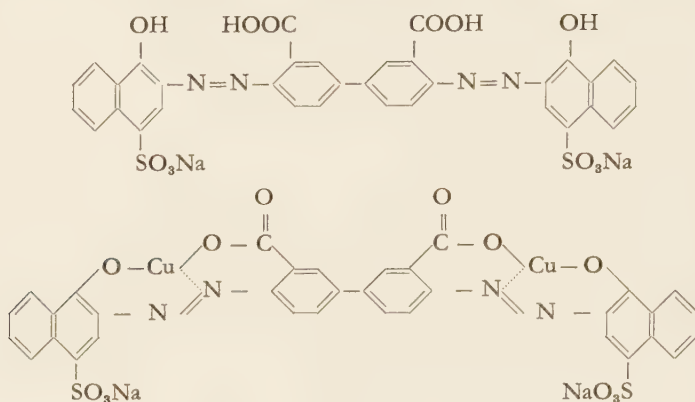


Entsprechend der allgemein bekannten Eigenschaft des Sulfophenylmethylpyrazolons als Gelbkomponente sind die Ausfärbungen dieser zwei Verbindungen gelb. Die genaue Bestimmung der Substantivitäten ergaben 12,82 % für den Farbstoff, 22,59 % für den Komplex. Die Substantivitätsverstärkung beträgt also 9,77 % oder relativ auf den Farbstoff bezogen 76,32 %.

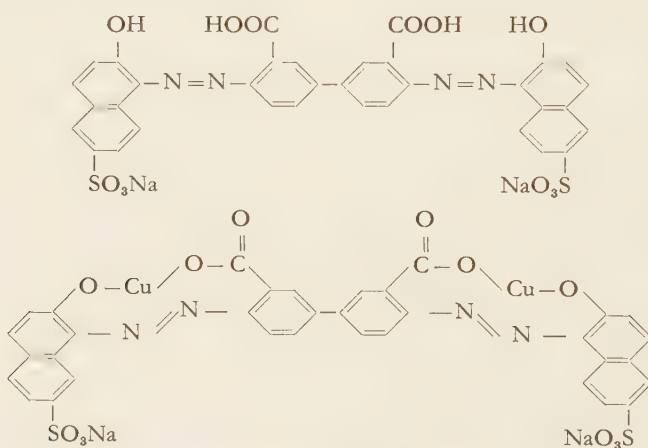
Die Verdoppelung der Molekülgröße dieser Anthranilsäurederivate erreicht man durch die Verwendung der 3,3'-Benzidindicarbonsäure als aktive Komponente.

Kuppelt man die tetrazotierte Benzidindicarbonsäure mit Neville-Wintersäure, so erhält man ein schwarz-violettes Pulver, das in Wasser mit rot-

violetter Farbe leicht löslich ist. Die sodaalkalische Lösung wird nach der üblichen Methode mit Kupferkarbonat zum Kupferkomplex umgesetzt. Dieser, ein ebenfalls schwarz-violettes Pulver, löst sich in Wasser mit tief-roter Farbe.

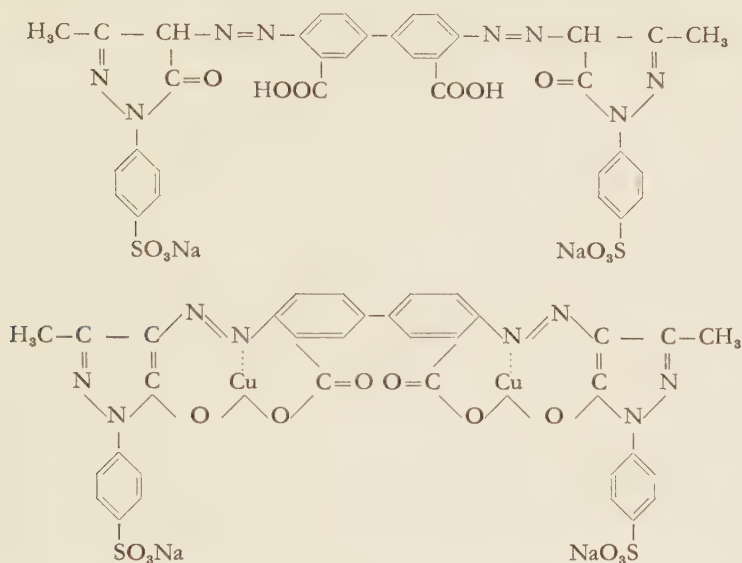


Ganz analog lassen sich auch die Schäffersäurederivate der 3,3'-Benzidindicarbonsäure herstellen. Das aus 2 Mol Schäffersäure und einem Mol tetrazotierter Benzidindicarbonsäure erhaltene schwarze Pulver löst sich leicht mit roter Farbe in Wasser. Der nach der üblichen Methode hergestellte Kupferkomplex läßt sich als schwarzes, in Wasser leicht mit tief rotvioletter Farbe lösliches Pulver isolieren.



Durch Kuppeln von 2 Mol Sulfophenylmethylpyrazolon in alkalischem Milieu mit tetrazotierter Benzidindicarbonsäure entsteht ein in Wasser

schwer lösliches, rotbraunes Pulver, aus dem sich der Kupferkomplex leicht nach der üblichen Methode erhalten läßt. Das braune Pulver ist im Gegensatz zum Farbstoff in Wasser mit roter Farbe leicht löslich.



Die Ausfärbungen dieser drei Benzidinderivate und ihrer Komplexe ergeben schöne, tiefe Farbtöne. Die Egalität ist in jedem Falle gut. Die Farbtöne der einzelnen Ausfärbungen sind in folgender Tabelle zusammengefaßt:

	Farbstoff	Komplex
Neville-Wintersäure	blaustichig violett	violett (etwas rot- stichig)
Schäffersäure	violett	violett
Sulfophenylmethylpyra- zolon	orange	braunorange

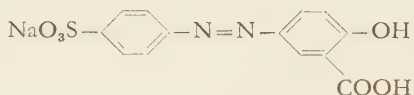
Bei den Farbstoffen aus Benzidindicarbonsäure und Neville-Wintersäure, bzw. Schäffersäure entspricht das Bild den Erwartungen. Die Substantivität ist wesentlich größer als bei den «halben» Farbstoffen aus Anthranilsäure. Die Zahlen sind für die Farbstoffe aus Neville-Wintersäure 17,46 % und 32,63 %, d. h. die Substantivität hat absolut um 15,17 %, relativ um 87,70 % zugenommen. Für die Farbstoffe aus Schäffersäure gilt 12,59 % und 27,17 %, d. h. die absolute Steigerung beträgt 14,58 %, die relative sogar 116,2 %.

Überraschend aber war das Ergebnis bei der Verwendung von Sulfophenylmethylpyrazolon als passive Komponente. Hier bringt die Verdoppelung nur eine ungewöhnlich geringe Verstärkung der Substantivität mit sich. Sie steigt von 12,82 % auf nur 14,60 %. Dies entspricht einem absoluten Zuwachs von 1,87 % oder einem relativen von 13,90 %.

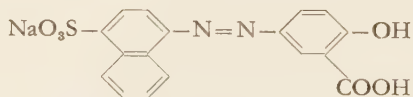
Bei der Komplexbildung konnten wir in sämtlichen Fällen wiederum eine Verstärkung der Substantivität feststellen. Die absoluten Werte bewegen sich zwischen 7,76 % und 15,32 %, die relativen zwischen 44,08 % und 109,04 %. Letzteren Wert beobachteten wir beim Kupferkomplex des Farbstoffes aus Anthranilsäure und Schäffersäure. Beim doppelten Farbstoff ist die relative Verstärkung nur 56,53 %. Es wäre wohl verfrüht, aus den vorliegenden Zahlen schon Regeln ableiten zu wollen. Das Wichtigste ist im Augenblick der eindeutige Beweis, daß bei diesen Azokörpern die Komplexbildung wirklich eine sehr beachtliche Steigerung der Substantivität mit sich bringt, und zwar sogar bei den relativ wenig substantiven Farbstoffen aus Benzidindicarbonsäure und Sulfophenylmethylpyrazolon.

Wie die Benzidinderivate als aktive Komponenten, so hat die Salicylsäure als passive Komponente eine große Anwendung in der Farbenchemie gefunden. Zahlreiche Vertreter dieser Farbstoffe sind ja schon im komplexchemischen Teil der Einleitung erwähnt worden. Es war deshalb selbstverständlich, auch diese Verbindungen – wenn auch nur einige Vertreter – in unsere Untersuchung einzubeziehen, wobei wir von folgenden zwei Grundkörpern ausgingen:

Durch Kuppeln der Salicylsäure in sodaalkalischer Lösung mit diazotierter Sulfanilsäure erhält man ein gelbes Pulver, die 4-Sulfobenzol-azo-salicylsäure.



Der analog hergestellten 4-Sulfonaphthalin-azo-salicylsäure, die als rotes Pulver isoliert werden kann, kommt auf Grund des Reaktionsverlaufes und der Analyse folgende Struktur zu:



Der Umsatz dieser beiden Salicylsäure-Abkömmlinge, von denen in der Literatur merkwürdigerweise keine Analysen zu finden sind, mit den entsprechenden Metallcarbonaten, führt zu den Kupfer-, Nickel-, Zink- und

$$\left[\text{O}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{COO}^-)_2-\text{O}-\text{Me}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{COO}^-)_2-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^- \right]^{+4}_{4\text{Na}^+}$$

Die Sulfobenzol-azo-salicylsäure tönt die Baumwolle nur ganz schwach gelb an, obwohl die Substantivität 11,29 % beträgt. Das entsprechende Naphthalinderivat hingegen ergibt eine schöne Rosafarbe. Seine Substantivität wurde mit 13,4 % bestimmt, also 2 % höher als das Sulfanilsäurederivat. Die Kupferkomplexe beider Substanzen liefern im Gegensatz zu den etwas matten Ausfärbungen der Farbstoffe sehr schöne, satte Töne; der des Sulfanilsäurederivates, ein tiefes Gelb mit einer Substantivität von 24,01 %, der des Naphthionsäurederivates, ein Maisgelb mit einer Substantivität von 32,29 %. Auch hier wird also durch die Komplexbildung die Substantivität beträchtlich gesteigert, nämlich um 12,72 % bzw. 18,89 % oder relativ, bezogen auf den Farbstoff um 113,5 % bzw. 140,9 %. Wie schon bei den Salicylaldehydderivaten läßt sich diese Substantivitätserhöhung auch hier auf die Verdoppelung der Molekülgröße, sowie die durch die Komplexbildung erzwungene Koplanarität zurückführen. Es ist interessant zu sehen, daß auch bei den Salicylsäurederivaten die Kobaltkomplexe total anders als die Kupferkomplexe reagieren. Bei den Salicylaldehydabkömmlingen stellten wir Substantivitätsverminderungen von durchschnittlich 30 % fest. Im Falle der Salicylsäurefarbstoffe tritt diese Abnahme des substantiven Charakters nicht ein, doch ist die beobachtete Verstärkung der Substantivität durch die Komplexbildung mit Kobalt im Vergleich mit den andern Komplexen der Salicylsäurederivate minim klein. Der Kobaltkomplex der 4-Sulfobenzol-azo-salicylsäure färbt die Baumwolle nur äußerst schwach gelb an, der entsprechende 4-Sulphonaphthalin-azo-salicylsäurekomplex ergibt eine schwache rosa Tönung. Die Substantivitäten betragen 13,51 %, bzw. 17,7 %, was einer relativen Verstärkung um 19,8 %, bzw. 32,2 % entspricht.

69

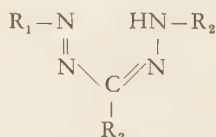
vate (82.8 und 79.5 %). Etwas höher scheint der Zinkkomplex der Sulfo-
benzol-azo-salicylsäure die Substantivität zu verstärken. Die schwach grün-
gelb angefärbte Baumwolle läßt zwar optisch keine Substantivitätssteigerung
erwarten, doch zeigt die titrimetrische Bestimmung, daß 20.4 % der ur-
sprünglich in der Flotte vorhandenen Menge des Farbstoffes auf der Faser
verbleiben. Dies bedeutet gegenüber den 11.2 % des Grundkörpers eine
Verstärkung um rund 81 % (Salicylaldehydderivate = 67 und 68 %).

Damit ist unsere Vermutung, daß bei den technisch verwendeten Farb-
stoffen die Komplexbildung eine Substantivitätsverstärkung hervorruft,
einwandfrei nachgewiesen. Ob sich diese Substantivitätsverstärkung auch
technisch auswerten läßt, muß vorerst noch abgewartet werden.

VII.

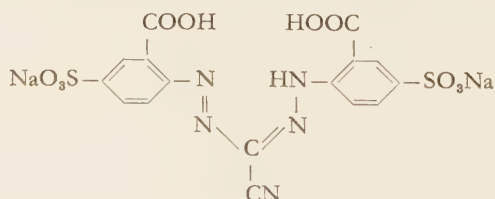
In den letzten Jahre wurde die Chemie der Formazyle im «Institut für
Farbenchemie» der Universität Basel stark ausgebaut. Da auch die Industrie
immer größeres Interesse an diesen Verbindungen zeigt, nahmen wir einige
dieser Farbstoffe in unsere Untersuchung auf.

Die Formazyle sind komplexbildende Farbstoffe, deren komplexbilden-
des System durch eine Azo- und Hydrazongruppe gebildet wird. Wir können
sie folgendermaßen formulieren:

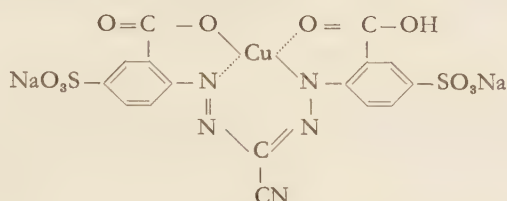


Aus dieser allgemeinen Formel ist schon ersichtlich, daß mit der Ver-
wendung verschieden substituierter, aromatischer Amine die mit R_1 und R_2
bezeichneten Reste variiert werden können. Dadurch wird es möglich, auch
den Komplextyp zu ändern, indem einerseits o,o'-Disubstitutionsprodukte,
andererseits o-Monosubstitutionsprodukte aufgebaut werden können.

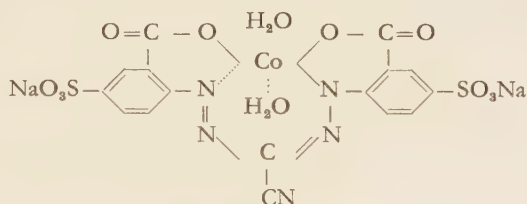
Durch Kuppeln von diazotierter Sulfantranilsäure mit Cyanessigsäure
in stark alkalischer Lösung erhält man als rotbraunes, in Wasser gut lösliches
Pulver das 2,2'-Dicarboxy-4,4'-disulfocyanoformazyl:



Dieser Farbstoff läßt sich in alkoholischer Lösung mit Kupferacetat leicht in den dunkelroten, ebenfalls in Wasser leicht löslichen Kupferkomplex überführen, dem nach Stahel [38] folgende Konstitution zukommt :



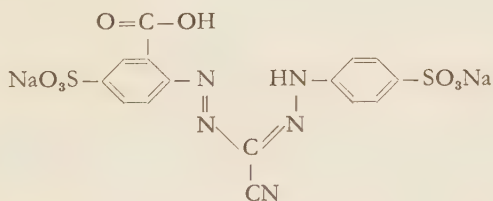
Dem analog dem Kupferkomplex dargestellten Kobaltkomplex schreibt Stahel [38] folgende Konstitution zu:



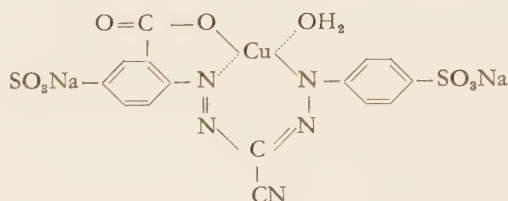
Der schwarzblaue Komplex löst sich mit dunkelgrüner Farbe leicht in Wasser. Die gezeichnete Formel zeigt, daß wir es mit einem Kobaltkomplex zu tun haben, indem das Kobalt dreiwertig ist, und eine Koordinationszahl von 6 hat. Dies ist von Stahel [38] nachgewiesen worden.

Durch Verwendung von Cyanessigsäureäthylester anstelle der Cyanessigsäure als passive Komponente ist es möglich, auch unsymmetrische Formazyle herzustellen. Wie Herbert Ziegler [39] nachgewiesen hat, ist es mit ihnen möglich, Kobaltkomplexe aufzubauen, in denen das Kobalt elektrochemisch zweiwertig, koordinativ vierwertig auftritt.

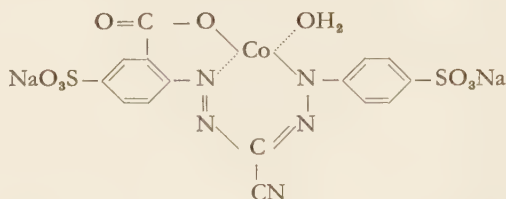
Das aus Sulfanilsäurediazoniumchlorid und Cyanessigsäureäthylester erhaltene Cyanessigsäureestersulfophenylhydrazon läßt sich in stark alkalischer Lösung mit diazotierter Sulfantranilsäure zu 2-Carboxy-4,4'-disulfocyanoformazyl kuppeln.



Die durch Umkristallisieren in verdünntem Eisessig erhaltenen roten Nadelchen lösen sich mit tieferer Farbe in Wasser. Durch Erwärmen dieser Lösung mit Kupfercarbonat läßt sich der Kupferkomplex erhalten. Wir schreiben dem grünschwarzen Pulver folgende Konstitution zu:



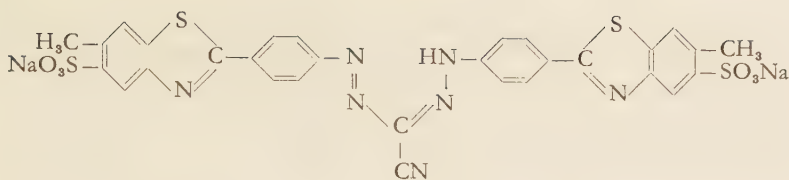
Erwärmt man eine alkoholische Lösung des Formazyls mit Kobaltacetat, so läßt sich daraus der Kobaltkomplex als rotvioletttes Pulver isolieren.



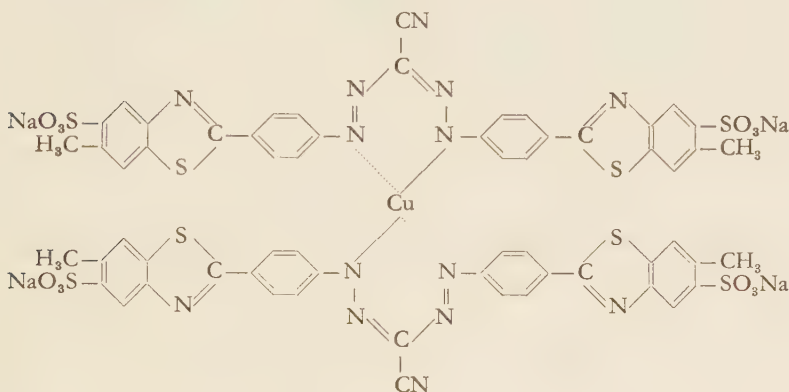
Die Ausfärbungen der Formazyle und ihrer Komplexe ergeben nur sehr schwache und stark unegale Ausfärbungen. Einzig der Kupferkomplex des 2,2'-Dicarboxy-4,4'-disulfoformazyls zeigt eine mehr oder weniger egale Ausfärbung. Das 2,2'-Dicarboxy-4,4'-disulfoformazyl färbt die Baumwolle orangerot an, mit einer Substantivität von 20.7 %. Sein Kupferkomplex, der eine stark unegale rote Ausfärbung liefert, besitzt eine Substantivität von 39.8 %.

Dies entspricht einer Verstärkung um 92.2 % bezogen auf das Formazyl. Der Kobaltkomplex seinerseits scheint überhaupt nicht aufzuziehen. Das Monocarboxyformazyl färbt die Baumwolle ebenfalls stark unegal orange an, bei einer Substantivität von 22,9 %, während sein Kupferkomplex eine violettstichig blaue, unegale Ausfärbung ergibt. Seine Substantivität beträgt 37.2 %, was einer Verstärkung von 62.2 % entspricht. Auch sein Kobaltkomplex zieht nur äußerst minim auf die Baumwolle auf – sie erscheint ganz schwach rosa getönt –, die Substantivitätsbestimmung ergab aber trotzdem 22.6 %, was einer Verminderung um 1.0 % entspricht.

Kuppelt man anstelle der Sulfantranilsäure Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure mit Cyanessigsäure, so führt man als aktive Komponente eine schon lange als substantiv bekannte Substanz in ein Formazyl ein:



Das schwarze Pulver löst sich in Wasser gut mit dunkelroter Farbe und läßt sich unter Zusatz von Soda durch gelindes Erwärmen mit Kupfercarbonat in den Kupferkomplex überführen.



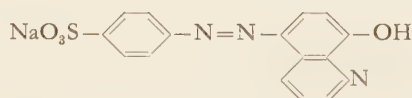
Entsprechend der substantiven Eigenschaften der Dehydrothio-p-toluidin-sulfosäure erhalten wir hier stärkere Ausfärbungen. Das Formazyl färbt Baumwolle mit einer rostroten Farbe und einer Substantivität von 36,4 % an. Die Ausfärbung des Kupferkomplexes hingegen ist ziemlich unschön.

Wir finden neben einer blavioletten Farbe in der Ausfärbung eine rostrote Komponente. Wie das Formelbild zeigt, befindet sich das Kupferatom in zwei isolierten Nebervalenzringen; es ist möglich, daß durch das kochende Färben der Komplex infolge des schwachen Zusammenhalts über die «Kupferbrücke» zersetzt wird und die rostrote Farbe einfach vom freien Formazyl gebildet wird. Die Substantivität des Komplexes beträgt 46,3 %, was einer relativen Verstärkung von nur 27 % entspricht. Hierbei ist aber folgendes zu berücksichtigen: Durch die Komplexbildung werden zwar zweifellos die beiden Formazanringe mit dem Kupfer in eine Ebene gebracht. Dies würde die Substantivität begünstigen müssen. Hierbei kommen sich aber die Phenylgruppen und die Benzthiazolringe so nahe, daß eine Überlappung stattfindet und die Ringsysteme zu einem gewissen Grad aus der Ebene herausgedreht werden. Diese beiden entgegengesetzten Effekte überlagern sich. Da nun der

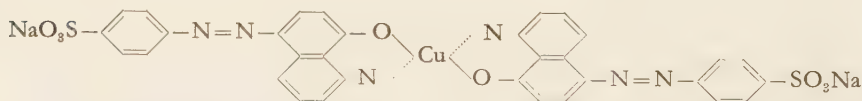
Grundfarbstoff schon eben gebaut war, insbesondere auch deswegen, weil der Wasserstoff der Hydrazongruppe mit dem Stickstoff der Azogruppe eine Wasserstoffbrücke bildet, so ist es verständlich, daß der Gewinn an Substantivität beim Komplex gegenüber dem substantiven Farbstoff nicht sehr bedeutend ist.

VIII.

Zum Schluß habe ich noch einen Vorversuch unternommen mit einem Azofarbstoff mit dem System des 8-Oxychinolins als komplexbildende Gruppe. In der anorganischen, quantitativen Analyse wird schon seit langer Zeit 8-Oxychinolin als Reagens auf eine ganze Anzahl Metallionen angewandt. Man kann den Kupferkomplex des 8-Oxychinolins durch einfaches Erwärmen einer alkoholischen Lösung des Reagens mit der kupferionenhaltigen Lösung erhalten. Es versteht sich von selbst, daß man zu komplexbildenden Farbstoffen gelangen kann, wenn man das 8-Oxychinolinsystem irgendwie in ein Farbstoffmolekül einbaut. Der Einfachheit halber baute ich es in einen Azokörper ein, indem ich diazotierte Sulfanilsäure in alkalischer Lösung mit 8-Oxychinolin kuppelte.

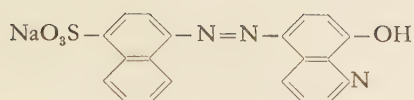


Der in Wasser mit orange Farbe lösliche Azokörper gibt mit Kupferacetat einen orangebraunen Kupferkomplex, dem folgende Konstitution zugeschrieben werden muß:



Der Farbstoff und sein Komplex ergeben schöne, egale Ausfärbungen. Der Farbstoff färbt die Baumwolle orange an, mit einer Substantivität von 21.6%: sein Kupferkomplex, der die Baumwolle rotstichig orange anfärbt, liefert eine Substantivität von 25.2 %, d. h. die relative Verstärkung beträgt nur 17.2 %.

Zur Ergänzung stellte ich auch noch den analogen Farbstoff aus Naphthionsäure her.



Wie erwartet, nimmt die Substantivität zu. Der Farbstoff färbt die Baumwolle braunrot an bei einer Substantivität von 40,5 %.

Es wäre zweifellos interessant, dieses Gebiet noch weiter auszubauen und die Untersuchung noch auf andere Typen und andere Metalle auszudehnen. Es wäre insbesondere interessant festzustellen, ob bei Komplexen von Metallen mit der Koordinationszahl 6, wo um das Metall sechs Liganden in räumlich octaedrischer Anordnung sich befinden, auch noch eine Steigerung der Substantivität stattfindet, wie bei den zweiwertigen Metallen mit der Koordinationszahl 4, wo die Liganden mit dem Metall in einer Ebene liegen. Doch würde dies den Rahmen der vorliegenden Arbeit überschreiten.

EXPERIMENTELLER THEIL

Vorbemerkung

Es ist bekannt, daß die Reinigung sulfogruppenhaltiger Azofarbstoffe, resp. deren Natriumsalze, erhebliche Schwierigkeiten verursacht, da sie meist mit mehr oder weniger Kristallwasser kristallisieren, das sehr schwer austreibbar ist. Dazu kommt noch, daß nach einer Privatmitteilung von Herrn Peisker in Brugg die Analysenwerte nach drei aufeinanderfolgenden Verbrennungen einen größeren Fehler enthalten, der nur, wie an Testsubstanzen nachgewiesen wurde, durch eine neue Rohrfüllung behoben werden kann. Dies ist bei den nachfolgenden Stickstoffanalysenwerten zu berücksichtigen.

4-Sulfobenzol-azo-salicylaldehyd

Lit. F. Iber, Diss., Basel 1952

20.9 g (1/10 Mol) Sulfanilsäure werden in 50 ccm Sodalösung und 50 ccm Wasser gelöst, und mit 100 ccm Nitritlösung vermischt. Diese Lösung wird in ein Gemisch von 125 ccm 2n Salzsäure und 100 g Eis einlaufen gelassen. Das schwerlösliche Diazoniumsalz wird abgesaugt und noch feucht unter Rühren in eine alkalische Lösung von 12.2 g Salicylaldehyd (100 ccm Wasser und 7 g Natriumhydroxyd) eingetragen. Die Lösung färbt sich dabei dunkelrot. Nach kurzer Zeit beginnt der Farbstoff als orangegelber Niederschlag auszufallen. Nach 30 Minuten weiterem Rühren wird die Lösung mit Eisessig angesäuert, wobei die Farbe des Niederschlages nach Gelb umschlägt. Der Farbstoff wird abgesaugt und auf Ton getrocknet. Er läßt sich aus Wasser in orangegelben Nadeln umkristallisieren.

In kaltem Wasser wenig löslich; beim Erwärmen löslich mit gelber Farbe. In Alkalien Farbvertiefung nach orange. In Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln unlöslich.

4-Sulfobenzol-azo-salicylaldoxim

Lit. F. Iber, Diss., Basel 1952

21.6 g benzol-azo-salicylaldehyd-sulfosaures Natrium werden in 300 ccm Wasser mit einer Lösung von 6 g Hydroxylaminchlorhydrat zusammengebracht und nach Zusatz von 15 g Soda in 100 ccm Wasser 24 Std. lang auf dem Wasserbad am Rückfluß in gelinder Wärme stehen gelassen. Schon nach kurzem Erhitzen wurde die Lösung dunkelrot. Nach 24 Std. wurde die Flüssigkeit mit 2n Salzsäure vorsichtig angesäuert, wobei das Aldoxim in glänzenden gelben Plättchen ausfiel.

— Komplexe des 4-Sulfobenzol-azo-salicylaldoxims

Lit. F. Iber, Diss., Basel 1952

Kupferkomplex

1.7 g benzol-azo-salicylaldoxim-sulfosaures Natrium werden in 150 ccm Wasser gelöst und die Lösung mit etwas Soda schwach alkalisch gemacht. Nach Zusatz von 2 g Kupfercarbonat wird die Lösung 30 Minuten unter Rühren gekocht. Aus der dunkelbraunen, abfiltrierten Lösung erhält man den Komplex durch Aussalzen mit gesättigter Kochsalzlösung in Form eines braunen Pulvers, das man auf Ton trocknet. Es ist in Wasser mit brauner Farbe löslich.

Nickelkomplex

Eine Lösung von 3 g 4-Sulfobenzol-azo-salicylaldoxim (Na-Salz) in 250 ccm Wasser wird mit 3 g Nickelcarbonat versetzt. Unter starkem Turbinieren kocht man das Gemisch eine Stunde, wobei die erst gelbe Farbe langsam nach orange umschlägt. Man filtriert vom ungelösten Nickelcarbonat ab und salzt aus. Braunes Pulver, in Wasser orangefarben löslich.

Kobaltkomplex

2.7 g benzol-azo-salicylaldoxim-sulfosaures Natrium werden in 250 ccm Wasser gelöst. Man versetzt die durch etwas Soda alkalisch gemachte Lösung mit 3 g Kobaltcarbonat und kocht das Gemisch unter Rühren eine Stunde. Aus der dunkelbraunen, abfiltrierten Lösung erhält man den Komplex durch Eindampfen auf dem Wasserbad. Schwarzes Pulver mit beinahe metallischem Glanz. In Wasser mit braunroter Farbe löslich.

Zinkkomplex

Man löst 3 g des Natriumsalzes von 4-Sulfobenzol-azo-salicylaldoxim in 350 ccm Wasser und gibt zu der mit etwas Soda alkalisch gemachten, gut gerührten Lösung 3 g Zinkcarbonat. Anschließend kocht man das Gemisch unter Rühren, wobei sich die Farbe nicht stark ändert. Nach einer Stunde filtriert man vom überschüssigen Zinkcarbonat ab, und salzt mit gesättigter Kochsalzlösung aus. Gelbbraunes Pulver in Wasser orangefarben löslich.

Kondensation des 4-Sulfobenzol-azo-salicylaldehyds mit Hydrazin

Lit. Cajar B., 31, 2807

Man löst 3 g 4-Sulfobenzol-azo-salicylaldehyd in 50 ccm verd. Alkohol (1 : 1) unter Erwärmen. Zur siedenden Lösung gibt man 0.5 g Hydrazinhydrat und 5 Tropfen conc. Schwefelsäure (vorsichtig, da starke Reaktion!). Man kocht 30 Minuten am Rückfluß und läßt über Nacht stehen. Nach dem Abfiltrieren reinigt man die orangefarbene Substanz durch wiederholtes

Auskochen mit Wasser, wobei der Rückstand eine gelbe Farbe annimmt. Er löst sich mäßig mit orangegelber Farbe in Wasser. In Salzsäure schwer löslich mit gelber Farbe, beim Erhitzen löslich; beim Abkühlen fällt das Produkt gelb wieder aus. Conc. Schwefelsäure ergibt orange Farbe, die sich beim Verdünnen nach gelb aufhellt. In organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich.



Ber. N = 12.87 %

Gef. N = 13.21 % (OAB)

Kupferkomplex des 4-Sulfobenzol-azo-salicylaldehyd-dihydrazons

3 g des Farbstoffs werden in 150 ccm Wasser unter Zusatz von 2 g Soda durch Erwärmen gelöst. Die gelborange Lösung wird mit 3 g Kupfercarbonat versetzt und das Gemisch unter gutem Turbinieren während einer Stunde gekocht, wobei die Farbe langsam nach gelbbraun umschlägt. Man filtriert vom überschüssigen Carbonat ab, salzt den Komplex aus und trocknet das mit gleicher Farbe in Wasser lösliche, braune Pulver auf Ton.

4-Sulfobenzol-azo-salicylaldehyd-äthylendiimin

Lit. F. Iber, Diss., Basel 1952

3.6 g 4-Sulfobenzol-azo-salicylaldehyd (Na-Salz) werden in 150 ccm verdünntem Alkohol (1 : 1) in der Wärme gelöst. Dann wird unter Rühren eine wässrige Lösung von 0.7 g Äthylendiamin-dichlorhydrat und 1 ccm Pyridin zugefügt, und das Ganze 20 Minuten lang zum Sieden erhitzt. Das Kondensationsprodukt fällt als goldgelbe kristalline Masse aus. Die Kristalle werden abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Sie sind in Wasser nur mäßig löslich, in Soda gut mit Farbvertiefung nach orangerot.

Komplexe des 4-Sulfobenzol-azo-salicylaldehyd-äthylendiimins

Lit. F. Iber, Diss., Basel 1952

Kupferkomplex

3 g 4-Sulfobenzol-azo-salicylaldehyd werden in der Wärme in 50 ccm Wasser gelöst und mit einer 10 %igen Sodalösung bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt. In diese Lösung wurden 0.8 g Äthylendiamin-dichlorhydrat und 1.5 g Soda gegeben. Dann erwärmt man 30 Minuten am Rückfluß weiter. Nach kurzer Zeit fällt ein Teil des Kondensationsproduktes als gelber Niederschlag aus. Er wird durch Zusatz von 200 ccm Wasser wieder in Lösung gebracht. Dann trägt man 3 g Kupfercarbonat ein. Nach einer weiteren halben Stunde kochen filtriert man die heiße Lösung durch einen Faltenfilter ab, und salzt aus. Das braune Pulver wird auf Ton getrocknet.

In Wasser gut mit braunroter Farbe löslich. Mit Salzsäure intensiv rote Farbreaktion, beim Erhitzen Aufhellung nach Gelb.

Nickelkomplex

Der Nickelkomplex wurde analog dem Kupferkomplex aus 3 g 4-Sulfobenzol-azo-salicylaldehyd, 0,8 g Aethylendiamindichlorhydrat und 3 g Nickelcarbonat in sodaalkalischer Lösung hergestellt.

Braunrotes Pulver. Mit der gleichen Farbe in Wasser löslich. Mit Salzsäure dunkle Färbung und brauner Niederschlag, beim Erhitzen gelbe Lösung. In Soda orangerot, beim Abkühlen Gel-Bildung.

Kobaltkomplex

Der Kobaltkomplex wurde analog den beiden vorhergehend beschriebenen Kupfer- und Nickelkomplexen aus 3 g 4-Sulfobenzol-azo-salicylaldehyd, 0,8 g Aethylendiamindichlorhydrat und 3 g Kobaltcarbonat unter Zusatz der notwendigen Menge Soda hergestellt. Braunschwarzes Pulver gut löslich in warmem Wasser mit braunroter Farbe. Mit Salzsäure intensiv violette Färbung.

Zinkkomplex

Der Zinkkomplex wurde nach der beschriebenen Methode ebenfalls aus 3 g 4-Sulfobenzol-azo-salicylaldehyd, 0,8 g Aethylendiamindichlorhydrat und 3 g Zinkcarbonat in sodaalkalischem Milieu durch einstündiges Erwärmen gebildet. Das gelbe Pulver löst sich gut in Wasser mit derselben Farbe, während Soda den Farbton nach orange verschiebt.

Komplexbildung mit FeCl_3

Lit. Pfeiffer und Thidert B, 71, 1399–1403; C, 1938, II, 1930

Man löst 3 g 4-Sulfobenzol-azo-salicylaldehyd-aethylendiimin in 100 ccm verd. Alkohol (1 : 1). Dazu gibt man eine Lösung von 3 g Ferrichlorid-hexahydrat in 100 ccm verd. Alkohol. Die orangefarbene Lösung nimmt langsam einen dunkleren Ton an. Man erhitzt 20 Minuten am Rückfluß und läßt anschließend das Gemisch 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen. Als-dann filtriert man den als schwarzes Pulver ausgefallenen Eisenkomplex ab, und trocknet auf Ton.

4-Sulfobenzol-azo-salicylaldehyd-o-phenylendiimin

Lit. F. Iber, Diss., Basel 1952

3,6 g 4-Sulfobenzol-azo-salicylaldehyd (Na-Salz) werden in der Wärme in 150 ccm verd. Alkohol (1 : 1) gelöst und mit einer Lösung von 2,7 g o-Phenylendiamin-dichlorhydrat versetzt. Man erhitzt das Ganze 20 Minu-

ten lang zum Sieden, wobei die Farbe von rot nach braun umschlägt. Nach dem Erkalten filtriert man das Kondensationsprodukt ab. Das braune Pulver löst sich nur mäßig mit grünstichig gelber Farbe in Wasser. In Alkalien dunkelrot. Mit conc. Schwefelsäure rote Färbung. In organischen Lösungsmitteln unlöslich.



Ber. N = 12.27 %

Gef. N = 12.34 % (OAB)

Kupferkomplex des 4-Sulfobenzol-azo-salicylaldehyd-o-phenylendiimins

Lit. F. Iber, Diss., Basel 1952

Im Gegensatz zu F. Iber, der den Komplex aus dem freien Aldehyd unter Zusatz des Diamins aufbaute, ging ich folgendermaßen vor: Man löst 3 g des Farbstoffs in 150 ccm Wasser und gibt zu der gut gerührten Lösung 3 g Kupfercarbonat. Nach einstündigem Erhitzen unter fortgesetztem Turbinieren, filtriert man durch einen Faltenfilter die noch heiße Lösung ab, und salzt nach den üblichen Methoden aus.

Das schwarzbraune Pulver löst sich in warmem Wasser gut mit braunroter Farbe. Mit Salzsäure intensiv rote Färbung.

4-Sulfobenzol-azo-salicylaldehyd-m-phenylendiimin

3.6 g 4-Sulfobenzol-azo-salicylaldehyd (Na-Salz) werden in 150 ccm verd. Alkohol (1 : 1) unter Erwärmen gelöst und die siedende Lösung mit 3 g m-Phenylendiamin-dichlorhydrat in 10 ccm Wasser versetzt. Man erhitzt das Gemisch 20 Minuten lang zum Sieden, wobei ein brauner Niederschlag ausfällt. Das nach dem Erkalten abfiltrierte braune Pulver ist in Wasser schwer löslich, mäßig löslich in Säuren mit orange-gelber Farbe. Alkalien lösen gut mit rotem Farbton.



Ber. N = 12.28 %

Gef. N = 12.27 % (OAB)

Kupferkomplex des 4-Sulfobenzol-azo-salicylaldehyd-m-phenylendiimins

3 g des Farbstoffs werden unter gelindem Erwärmen in 250 ccm Wasser und 2 g Soda gelöst. Unter mechanischem Rühren gibt man 3 g Kupfercarbonat hinzu und kocht das Gemisch während einer Stunde. Die Farbe verschiebt sich dabei von rot nach braun. Nachdem man vom noch ungelösten Kupfercarbonat abfiltriert hat, salzt man mit gesättigter Kochsalzlösung aus und trocknet das braune Pulver auf Ton. In Wasser gut löslich mit dunkelbraunroter Farbe.

Kondensation des 4-Sulfobenzol-azo-salicylaldehyds mit Benzidin

Man löst 3.6 g des Natriumsalzes von 4-Sulfobenzol-azo-salicylaldehyd in 150 ccm verd. Alkohol (1 : 1) und versetzt die siedende Lösung mit 3 g Benzidin, gelöst in 20 ccm Alkohol. Die Lösung nimmt eine rote Farbe an. Zur Vervollständigung der Reaktion kocht man noch weitere 20 Minuten und läßt dann abkühlen. Man trocknet das abfiltrierte Produkt auf Ton. Das orangerote Pulver löst sich in Wasser schwer mit gelber Farbe. In Alkalien Farbvertiefung nach orange. In Salzsäure schwer löslich. Mit conc. Schwefelsäure braune Färbung. In organischen Lösungsmitteln unlöslich.



Ber. N = 10.44 %

Gef. N = 9.96 %

(OAB)

Kupferkomplex des Kondensationsprodukts mit Benzidin

Man löst 5 g 4-Sulfobenzol-azo-salicylaldehyd in 60 ccm Alkohol und 30 ccm Wasser unter Erwärmen. Zur kochenden Lösung gibt man 3 g in 50 ccm Alkohol gelöstes Benzidin. Nachdem man das Gemisch 20 Minuten lang zum Sieden erhitzt hatte, trägt man 3 g Kupfercarbonat ein und kocht weitere 30 Minuten. Man filtriert rasch durch einen Faltenfilter vom ungelösten Kupfercarbonat ab und trocknet den Komplex auf Ton. Das grünstichig schwarze Pulver ist nur sehr schwer in Wasser löslich.

4-Sulfobenzol-azo-salicylaldehyd-p-phenylendiimin

3.6 g 4-Sulfobenzol-azo-salicylaldehyd (Na-Salz) werden in der Wärme in 150 ccm verd. Alkohol (1 : 1) gelöst und die siedende Lösung mit 2.7 g p-Phenylendiamin-dichlorhydrat, gelöst in 20 ccm Wasser, versetzt. Während 20minütigem Sieden verschiebt sich die orangegelbe Farbe nach rotbraun. Man läßt erkalten, wobei das Produkt als gelbbrauner Niederschlag ausfällt. Es läßt sich aus 2n Sodalösung in Form von rotbraunen Plättchen analysenrein erhalten. Das rostrote, kristalline Pulver löst sich in Wasser mit rotbrauner Farbe, in Säuren unlöslich, weißgelber Rückstand; in Alkalien gut mit roter Farbe löslich.



Ber. N = 11.53 %

Gef. N = 11.66 % (A. P.)

Kondensation des 4-Sulfobenzol-azo-salicylaldehyds mit Anthranilsäure

Lit. Pawleski B., 37, 595

Man löst 3 g des Na-Salzes von 4-Sulfobenzol-azo-salicylaldehyd in 40 ccm verd. Alkohol (1 : 1). Dann versetzt man die siedende Lösung mit 1.3 g fester Anthranilsäure, wobei die Farbe der Lösung von Orange nach Rot umschlägt. Zur Vervollständigung der Reaktion kocht man noch weitere 30 Minuten am Rückfluß. Alsdann läßt man erkalten, wobei sich nach län-

gerem Stehen das Kondensationsprodukt als roter Niederschlag abscheidet. Man filtriert ab und kristallisiert in verd. Alkohol um. Das reine Produkt erscheint als gelbe, kleine Nadelchen. Sie lösen sich in Wasser mit citronengelber Farbe. In Salzsäure nur unter Erwärmen mit gelber Farbe löslich. Alkalien verschieben die Farbe der Lösung nach orange.



Kupferkomplex des Kondensationsproduktes mit Anthranilsäure

Man löst 3 g 4-Sulfobenzol-azo-salicylaldehyd in 80 ccm verd. Alkohol (1 : 1) und gibt zur kochenden Lösung 1.3 g Anthranilsäure. Die orange Farbe der Lösung schlägt nach tiefrot um. Man kocht 20 Minuten am Rückfluß, setzt 3 g Kupfercarbonat zu, und setzt das Erhitzen für weitere 30 Minuten fort. Die Farbe schlägt dabei nach braun um. Man filtriert vom überschüssigen, ungelösten Kupfercarbonat ab und dampft die Lösung auf dem Wasserbad zum Trocknen ein. Das rotbraune Pulver löst sich mit derselben Farbe in Wasser.

Kondensation des 4-Sulfobenzol-azo-salicylaldehyds mit o-Aminophenol

Lit. Haegele B., 25, 2755

Reinigung des o-Aminophenols: Man versetzt eine Lösung von o-Aminophenol in 2n Salzsäure mit ca. 5 g Tierkohle. Unter mechanischem Rühren erhitzt man zum Sieden und kocht weitere 5 Minuten. Sodann filtriert man die heiße Lösung rasch durch einen Faltenfilter ab und neutralisiert mit Natronlauge, wobei das o-Aminophenol als schön weißes Pulver ausfällt.

Die Kondensation: Man löst 3 g des Na-Salzes von 4-Sulfobenzol-azo-salicylaldehyd in 40 ccm verd. Alkohol (1 : 1) und gibt 1 g festes, frisch gefälltes o-Aminophenol hinzu. Die Farbe der Lösung schlägt nach tiefrot um. Nach einstündigem weiterem Sieden fällt ein roter Niederschlag aus, aus dem durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Wasser das Produkt in orangefarbenen Nadelchen analysenrein erhalten werden kann. Es löst sich in Wasser mit eigelber Farbe. In Salzsäure unlöslich, zersetzt sich beim Erwärmen. Alkalien verschieben die Farbe nach orange. In conc. Schwefelsäure rot, mit Wasser verdünnt gelb. In Alkohol schwer, mit gelber Farbe löslich.



Kupferkomplex des Kondensationsproduktes mit o-Aminophenol

Der Kupferkomplex des Kondensationsproduktes mit o-Aminophenol wurde analog dem Komplex des Kondensationsproduktes mit Anthranil-

säure aus 3 g 4-Sulfobenzol-azo-salicylaldehyd, 1 g festem, frisch gereinigtem o-Aminophenol und 3 g Kupfercarbonat hergestellt. Es ist ein schwarzgrünes Pulver, das sich mit braungrüner Farbe in Wasser löst.

Kondensation des 4-Sulfobenzol-azo-salicylaldehyds mit Aminoessigsäure

Man löst 3 g 4-Sulfobenzol-azo-salicylaldehyd in 40 ccm verd. Alkohol (1 : 1) und gibt 0.6 g festes Glycin hinzu. Nach Zugabe von zwei Plättchen Natriumhydroxyd erhitzt man am Rückfluß 3 Stunden zum Sieden und läßt über Nacht stehen. Der entstandene braune Niederschlag läßt sich aus Wasser in Form von kleinen gelben Plättchen analysenrein erhalten. Sie lösen sich in Wasser mit gelboranger Farbe. In Salzsäure sind sie gelb löslich. Alkalien verschieben die Farbe gegen orange. In conc. Schwefelsäure orange, beim Verdünnen gelb.



Ber. N = 10.90 %

Gef. N = 8.65 % (OAB)

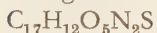
Kupferkomplex des Kondensationsproduktes mit Aminoessigsäure

Der Komplex des Kondensationsproduktes mit Aminoessigsäure wurde analog dem Komplex mit Anthranilsäure aus 3 g 4-Sulfobenzol-azo-salicylaldehyd, 0.6 g Glycin und 3 g Kupfercarbonat hergestellt. Es ist ein grünes Pulver, das sich in Wasser mit derselben Farbe löst.

4-Sulfonaphthalin-azo-salicylaldehyd

41.8 g Naphthionsäure werden in 350 ccm Wasser unter Zugabe von 10.3 g Soda gelöst. Man mischt diese Lösung mit 14 g Natriumnitrit in 50 ccm Wasser. Das Gemisch wird langsam in eine tiefgekühlte Mischung von 150 ccm conc. Salzsäure und 100 ccm Wasser eingetropft. Nach 20 Minuten kuppelt man mit 25 g Salicylaldehyd in einer Lösung von 25 g Natriumhydroxyd und 200 ccm Wasser. Nach einstündigem weiterem Rühren wird mit Eisessig angesäuert, zum Sieden erhitzt und erkalten gelassen. Der Farbstoff kristallisiert in feinen orangefarbenen Nadelchen aus. Weitere Reinigung durch Umkristallisieren aus Wasser. Das orangefarbene Pulver löst sich in Wasser und Säuren gelborange. Mit conc. Schwefelsäure rotviolette Halochromie.

In organischen Lösungsmitteln unlöslich.



Ber. N = 7.86 %

Gef. N = 8.09 % (A. P.)

4-Sulfonaphthalin-azo-salicylaldehyd-äthylendiimin

8.5 g des vorigen Präparates werden in 150 ccm verd. Alkohol (1 : 1) gelöst und zur siedenden Lösung 3 g Äthylendiimin-dichlorhydrat in

5 ccm Wasser zusammen mit 1 ccm Pyridin gegeben. Das Ganze wird 20 Minuten gekocht und nach dem Abkühlen das ausgefallene Kondensationsprodukt abfiltriert. Es ist ein rotes, in Wasser und Säuren schwer lösliches Pulver. In Alkalien mit tiefroter Farbe löslich. Mit conc. Schwefelsäure rotviolette Halochromie. In organischen Lösungsmitteln unlöslich.



Ber. N = 11.41 %

Gef. N = 11.39 % (A. P.)

4-Sulfonaphthalin-azo-salicylaldehyd-o-phenylendiamin

8.5 g 4-Sulfonaphthalin-azo-salicylaldehyd werden in 150 ccm verd. Alkohol (1 : 1) gelöst und zur siedenden Lösung 3 g o-Phenylendiamindichlorhydrat gegeben. Es fällt sofort ein orangebraunes Pulver aus. Zur Vervollständigung der Reaktion kocht man noch weitere 20 Minuten und filtriert nach dem Abkühlen das ausgefallene Kondensationsprodukt ab. Durch mehrmaliges Auskochen mit Wasser erhält man eine analysenreine Substanz. Sie ist in Wasser und Säuren unlöslich; in Alkalien hingegen mit tiefroter Farbe löslich. Mit conc. Schwefelsäure violette Halochromie. In organischen Lösungsmitteln unlöslich.



Ber. N = 10.14 %

Gef. N = 10.28 % (A. P.)

4-Sulfonaphthalin-azo-salicylaldehyd-m-phenylendiimin

8.5 g 4-Sulfonaphthalin-azo-salicylaldehyd werden in 150 ccm verd. Alkohol (1 : 1) gelöst und zur siedenden Lösung 3 g m-Phenylendiimindichlorhydrat in 5 ccm Wasser gegeben. Es scheidet sich ein dunkelrotbrauner Körper ab. Man kocht noch 20 Minuten und läßt dann erkalten. Die abfiltrierte Substanz läßt sich durch Auskochen mit Wasser analysenrein erhalten. Sie ist in Wasser, Säuren und organischen Lösungsmitteln unlöslich. In Alkalien orangefarben löslich. Mit conc. Schwefelsäure violette Halochromie.



Ber. N = 10.14 %

Gef. N = 9.99 % (A. P.)

Kondensation des 4-Sulfonaphthalin-azo-salicylaldehyds mit Benzidin

Man löst 8.5 g 4-Sulfonaphthalin-azo-salicylaldehyd in 150 ccm verd. Alkohol (1 : 1) und gibt zur siedenden Lösung 3 g Benzidin in 200 ccm Alkohol. Nach 20minütigem weiteren Kochen läßt man abkühlen und filtriert das ausgeschiedene rotbraune Kondensationsprodukt ab. Zur weiteren Reinigung kocht man das wasserunlösliche Produkt in Wasser mehrmals aus. Es löst sich in Alkalien mit hellroter Farbe. In Salzsäure nur beim Erhitzen

mit gelboranger Farbe löslich. Mit conc. Schwefelsäure rotviolette Halochromie. In organischen Lösungsmitteln unlöslich.

$C_{46}H_{30}O_8N_6S_2Na_2$	Ber. N = 9.27 %	
	Gef. N = 5.83 %	(A. P.)

Darstellung des o-Hydroxy-acetophenons

Lit. Arthur I. Vogel: «Practical Organic Chemistry». Longmans, Green & Co. 1948, pp. 639/647.

Phenylacetat: 100 g Phenol werden in 680 ccm 10 %iger Natronlauge und mit ca. 300 g Eis in einer 2 l Flasche mit 120 ccm (120 g) Essigsäureanhydrid versetzt. Nach 5 minütigem Schütteln gießt man in einen Scheidetrichter und gibt zur besseren Trennung noch 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff hinzu. Man trennt die untere Schicht vom wässrigen Anteil ab und wäscht sie zweimal mit verd. Sodalösung und einmal mit Wasser. Dann destilliert man das Gemisch und fängt die Fraktion von 191–195° gesondert ab. Die Ausbeute beträgt 140 g = 64 % d. Th.

Fries'sche Umlagerung zum o-Hydroxy-acetophenon: Man versetzt 100 g Aluminiumchlorid mit 120 ccm frisch destilliertem Schwefelkohlenstoff und tropft langsam 100 g Phenylacetat hinzu. Unter Umständen erwärmt man zur Einleitung der Reaktion ein wenig. Man erwärmt auf dem Wasserbad 2 Stunden unter Rückfluß, destilliert in Schwefelkohlenstoff ab und erhitzt noch 4 Stunden auf dem Oelbad bei 140° Badtemperatur. Man läßt abkühlen und versetzt langsam unter Wasserkühlung zuerst mit 150 ccm verd. Salzsäure (1 : 1) und dann mit 250 ccm Wasser. Die zuerst harte Masse wird unter Herauslösen des Aluminiumchlorids allmählich ölig; man fördert, sobald es möglich ist, den Lösungsvorgang durch Rühren. Dann läßt man über Nacht stehen. Am andern Morgen nimmt man die ölige Schicht in Benzol auf und extrahiert die wässrige Phase mit demselben Lösungsmittel. Nach dem Trocknen mit Magnesiumsulfat destilliert man das Benzol unter gewöhnlichem Druck ab und im Vakuum das Oxyacetophenon.

Sdp./18 mm = 95–105° (Badtemp. 140–165°). Ausbeute = 39 g = 39 % d. Th.

4-Sulfobenzol-azo-o-hydroxy-acetophenon

8,5 g Sulfanilsäure werden in 25 ccm 2n Sodalösung, die mit 25 ccm Wasser verd. ist, gelöst. Man mischt mit 50 ccm 1n Nitritlösung (3,5 g Natriumnitrit) und läßt die Mischung in eisgekühlte 70 ccm 2n Salzsäure eintropfen. Man saugt das Diazoniumsalz ab und trägt es portionenweise zur Kupplung in eine Lösung von 7 g o-Hydroxy-acetophenon in verdünnter Natronlauge (3,5 g NaOH und 50 ccm Wasser) ein. Dann rührt man noch weitere 30 Minuten, säuert mit Eisessig an und saugt ab. Zur Analyse kristallisiert man mehrmals in Wasser um. Das gelbe Pulver löst sich in Wasser und Säuren mit

gelber, in Alkalien mit oranger Farbe. In Benzol und anderen organischen Lösungsmitteln unlöslich.



4-Sulfobenzol-azo-o-Hydroxyacetophenon-aethylendiimin

Man löst 0.4 g 4-Sulfobenzol-azo-o-hydroxy-acetophenon in 5 ccm Wasser und gibt 0.4 g Aethylendiamin-dichlorhydrat hinzu. Es fällt sofort ein gelber Niederschlag aus. Man kocht im Kochglas noch weitere 5 Minuten, ohne daß sich die Substanz löst, und läßt dann abkühlen. Nach dem Filtrieren kocht man die Substanz mehrmals mit Wasser aus und filtriert noch heiß ab.

Das gelbe Pulver löst sich in Wasser und Säuren schwer mit gelber Farbe, in Alkalien leicht mit derselben Farbe. In organischen Lösungsmitteln unlöslich.



4-Sulfonaphthalin-azo-o-hydroxy-acetophenon

Man löst 12 g Natriumnaphthionat in 100 ccm Wasser und mischt die Lösung mit 3.5 g Natriumnitrit in 50 ccm Wasser. Man läßt dieses Gemisch in eine eisgekühlte Lösung von 20 ccm conc. Salzsäure und 80 ccm Wasser einlaufen. Die Suspension kuppelt man mit 6.5 g o-Hydroxy-acetophenon, das in 12 g Natriumhydroxyd und 100 ccm Wasser gelöst ist. Nach 45 Minuten Rühren säuert man mit Eisessig an, und kocht kurz auf. Beim Abkühlen scheidet sich der Farbstoff in braunen Kriställchen aus. Er läßt sich aus Wasser umkristallisieren. Man trocknet bei 80°. Die braunen Nadeln lösen sich in Wasser orangefarben, mit grüngelber Ablaufarbe. In Salzsäure gelb, beim Aufkochen Farbvertiefung nach orange. Mit conc. Schwefelsäure rotviolette Halochromie. Alkalien lösen mit roter Farbe. In organischen Lösungsmitteln unlöslich.



4-Sulfonaphthalin-azo-o-hydroxy-acetophenon-aethylendiimin

Man löst 4 g 4-Sulfonaphthalin-azo-o-hydroxy-acetophenon in 5 ccm Wasser und gibt 0.4 g Aethylendiamin-dichlorhydrat hinzu. Es bildet sich sofort ein rot-orangefarbener Niederschlag. Man kocht im Kochglas noch weitere 5 Minuten, wobei sich die Substanz nicht löst, und filtriert heiß ab. Zur Gewinnung einer analysenreinen Substanz wiederholt man diesen Vorgang mehrmals. Das orangebraune Pulver löst sich in Wasser und Säuren

schwer mit tiefgelber Farbe. Mit conc. Schwefelsäure rotviolette Halochromie, mit Alkalien orange Lösungsfarbe. In org. Lösungsmitteln unlöslich.



Ber. N = 10.98 %

Gef. N = 11.05 % (OAB)

4-Sulfobenzol-azo-2-acetonaphthol-1-

2-Acetonaphthol-1: Lit. Witt, Ber., 47, 3216

Man löst 30 g Zink-II-Chlorid in 30 ccm Eisessig und fügt 45 g Essigsäureanhydrid und 60 g α -Naphthol hinzu. Man hält das Gemisch 30 Minuten lang bei 140° am Rückfluß in lebhaftem Sieden. Man gießt in heißes Wasser und rührt zur Entfernung des Zinkchlorides gut durch. Das beim Erkalten erstarrte Oel knetet man mit Alkohol und wäscht mit Alkohol aus. Das Rohprodukt läßt sich aus Alkohol in schönen, großen, apfelgrünen Kristallen rekristallisieren. Smp. = 101–103°.

Der Farbstoff: Man löst 8.5 g Sulfanilsäure in 50 ccm 1n Sodalösung und diazotiert sie nach der üblichen Methode. Das abgenutzte Diazoniumsalz wird mit einer durch 8 g Natriumhydroxyd alkalisch gemachten Lösung von 10 g 2-Acetonaphthol-1 in 100 ccm Wasser gekuppelt. Die Lösung färbt sich gelborange. Nach 20minütigem Rühren säuert man mit Eisessig an, wobei ein orangefarbener Niederschlag ausfällt. Man nutsch ab. Zur Gewinnung einer analysenreinen Substanz kristallisiert man mehrmals in Wasser um, wobei das Kristallinat noch warm abfiltriert wird, da sonst Gel-Bildung beim totalen Abkühlen eintritt. Die gelbe Substanz löst sich in Wasser gut mit dunkelroter Farbe. Schwerlöslich in Säuren und Alkohol mit oranger Farbe. In conc. Schwefelsäure rotviolette Halochromie, beim Verdünnen rotbraun.



Ber. N = 7.14 %

Gef. N = 6.46 % (A. P.)

» 7.72 % (OAB)

4-Sulfobenzol-azo-2-aceto-naphthol-1-aethylendiimin

Man löst 3 g 4-Sulfobenzol-azo-2-aceto-naphthol-1- in 250 ccm Wasser unter Erwärmen, und gibt zur siedenden Lösung 1.5 g Aethylendiamin-dichlorhydrat, sowie 1 ccm Pyridin. Man kocht das Gemisch 30 Minuten. Der Farbton wird dabei dunkler. Anschließend läßt man erkalten und filtriert ab. Das orangefarbene Pulver läßt sich durch mehrfaches Umkristallisieren analysenrein erhalten. Es löst sich in Wasser und Alkalien gut mit dunkelroter Farbe, in conc. Schwefelsäure rotviolette Halochromie, beim Verdünnen rotbraun. In Säuren und organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich.



Ber. N = 10.42 %

Gef. N = 10.48 % (A. P.)

Die Substanz wurde folgendermaßen zur Analyse vorbereitet: Man trocknet die zu analysierende Probe zuerst 20 Stunden bei 180° im Trocken-

schränk und anschließend 8 Stunden bei 0.5 mm und 100° an der Hochvacuumpumpe. Trotz dieser scharfen Trocknung mußte die Probe vor der Einwage von Herrn Peisker nachgetrocknet werden (5 Stunden bei 0.001 Torr über P₂O₅ bei 80° C) und im Schweinchen eingewogen werden. Dieses Verfahren wird im folgenden unter dem Stichwort «Nachtrocknung» angegeben.

4-Sulfonaphthalin-azo-2-acetonaphthol-1

Man diazotiert 11.6 g Natriumnaphthionat nach der oben angegebenen Methode und kuppelt die Diazoniumlösung mit einer durch 3.5 g Natriumhydroxyd alkalisch gemachten Lösung von 9.3 g 2-Acetonaphthol-1 in 50 ccm Wasser. Die Farbe der Lösung wird orangebraun. Nach 30minütigem Rühren säuert man mit Eisessig an und filtriert anschließend den Farbstoff ab, der zur Erlangung einer analysenreinen Probe mehrmals aus Wasser umkristallisiert wird. Das orangebraune Pulver löst sich in Wasser mäßig mit roter Farbe, in Alkalien tief dunkelrot. In Säuren und Alkohol orangebraun, in conc. Schwefelsäure tiefblaue Halochromie, beim Verdünnen gelb.



4-Sulfonaphthalin-azo-2-acetonaphthol-1-aethylendiimin

Man löst 3 g 4-Sulfonaphthalin-azo-2-acetonaphthol-1 in 250 ccm Wasser unter Erwärmen. Zur siedenden Lösung gibt man 1.5 g Aethylendiamindichlorhydrat und 1 ccm Pyridin. Sodann kocht man das Reaktionsgemisch 30 Minuten, wobei die Farbe nach braun umschlägt. Man läßt erkalten und filtriert das braunorangerote Pulver ab. Zur Gewinnung einer analysenreinen Probe kocht man mehrmals mit Wasser aus. Das Produkt ist in Wasser schwer löslich, mit roter Farbe. In Alkalien tief dunkelrot. In Säuren orangebraun, mit conc. Schwefelsäure dunkelblaue Halochromie, beim Verdünnen grün. In organischen Lösungsmitteln unlöslich.



Nachtrocknung 7 Stunden



4-Sulfobenzol-azo-8-oxychinolin

Man diazotiert 20.9 g Sulfanilsäure nach der üblichen Methode. Das abgenutzte Diazoniumsalz trägt man portionenweise in eine durch 10 g Natriumhydroxyd alkalisch gemachte Lösung von 14.5 g 8-Oxy-chinolin in 150 ccm Wasser ein. Die Lösung färbt sich allmählich rot. Nach weiterem

2-stündigem Rühren wird die nunmehr tiefrote Lösung mit Eisessig schwach angesäuert, wobei das Produkt als orangebrauner Niederschlag ausfällt. Man filtriert ab und trocknet auf Ton. Zur Gewinnung einer analysenreinen Substanz kristallisiert man mehrmals in verdünntem Eisessig (1 : 1) um. In Wasser, Alkalien und verdünnter Salzsäure mit roter Farbe löslich. In Eisessig, Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln unlöslich. Mit conc. Schwefelsäure tief dunkelrotbraun, beim Verdünnen orangerot.

$C_{15}H_{10}O_4N_3SNa$	Ber. N = 11.96 %	
	Gef. N = 11.62 %	(A. P.)

Kupferkomplex des 4-Sulfobenzol-azo-8-Oxychinolin

Man löst 3 g des Farbstoffs in 250 ccm verdünntem Alkohol (1 : 1) unter Erwärmen. In die rote Farbstofflösung tropft man langsam eine Lösung von 2.0 g Kupferacetat-dihydrat in 50 ccm Wasser. Man erhitzt die nunmehr schmutzigbraungüne Lösung eine weitere Stunde am Rückfluß. Beim Abkühlen scheidet sich der Komplex beinahe quantitativ als orangebraunes Pulver ab, das in Wasser äußerst schwer mit oranger Farbe löslich ist.

4-Sulfonaphthalin-azo-8-oxychinolin

20.9 g Naphthionsäure werden in 150 ccm Wasser unter Zusatz von 5.5 g Soda gelöst. Man mischt diese Lösung mit 7 g Natriumnitrit in 50 ccm Wasser. Dieses Gemisch wird langsam in eine tiefgekühlte Lösung von 75 ccm conc. Salzsäure und 50 ccm Wasser eingetropft. Nach 20 Minuten weiterem Rühren ist die Diazotierung beendet.

Zur Kupplung läßt man 14.5 g 8-Oxychinolin in 150 ccm Wasser und 20 g Natriumhydroxyd. Beim Zutropfen der Diazoniumsalzlösung färbt sich das Reaktionsgemisch tief dunkelrot. Man rührt zur Vervollständigung der Reaktion weitere 2 Stunden bei Zimmertemperatur und säuert anschließend mit Eisessig schwach an. Das Produkt fällt als brauner Niederschlag aus, den man abfiltriert und auf Ton trocknet. In Wasser schwer mit brauner Farbe löslich. In Alkalien gut löslich mit blautichig rotem Farbton. In Säuren, Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln unlöslich.

$C_{19}H_{12}O_4N_3SNa$	Ber. N = 10.47 %	
	Gef. N = 8.20 %	(A. P.)

Nachtrocknung 8 Stunden.

4-Sulfobenzol-azo-salicylsäure

Man diazotiert 20.9 g Sulfanilsäure nach der üblichen Methode und kuppelt das abgenutzte Diazoniumsalz mit einer Lösung von 14 g Salicylsäure und 40 g calc. Soda in 300 ccm Wasser. Das Reaktionsgemisch färbt sich allmählich gelb. Man rührt zur Vervollständigung der Reaktion

weitere 2 Stunden und säuert anschließend mit Eisessig schwach an. Der ausgefallene, gelbe Niederschlag wird abgenutscht und auf Ton getrocknet. Er läßt sich aus Wasser mehrmals umkristallisiert analysenrein erhalten. Die gelben Nadeln lösen sich in Wasser, Säuren und Alkohol gelb. Alkalien verschieben die Farbe nach orange.

$C_{13}H_9O_6N_2SNa \cdot 3H_2O$	Ber. N = 7.03 %	H_2O = 13.56 %
	Gef. N = 7.37 %	H_2O = 12.12 % (aus
	(OAB)	Gewichtsverlust)

Nach Trocknung 5 Stunden.

$C_{13}H_9O_6N_2SNa$	Ber. N = 8.14 %	
	Gef. N = 8.06 %	(A. P.)

Komplexe der 4-Sulfobenzol-azo-salicylsäure

Kupferkomplex

4.4 g 4-Sulfobenzol-azo-salicylsäure werden in 100 ccm Wasser unter Zusatz von 3 g Soda durch Erwärmen gelöst. Der gelben Lösung setzt man 3 g Kupfercarbonat zu und kocht das Gemisch unter gutem Turbinieren 45 Minuten. Die Lösung färbt sich langsam braun. Man filtriert heiß durch einen Faltenfilter vom ungelösten Kupfercarbonat ab und salzt den Komplex nach den üblichen Methoden mit gesättigter Kochsalzlösung aus. Das gelbbraune Pulver löst sich braungelb in Wasser.

Nickelkomplex

Der Nickelkomplex wurde analog dem Kupferkomplex aus 4.4 g 4-Sulfobenzol-azo-salicylsäure und 3 g Nickelcarbonat in sodaalkalischer Lösung durch einstündiges Erwärmen dargestellt. Das gelbe Pulver löst sich gelb-orange in Wasser.

Kobaltkomplex

Der Kobaltkomplex wurde aus 5 g 4-Sulfobenzol-azo-salicylsäure und 3 g Kobaltcarbonat unter Zusatz von 3 g Soda durch Erwärmen in 100 ccm Wasser analog dem Kupferkomplex hergestellt. Das gelbbraune Pulver ist in Wasser gut mit brauner Farbe löslich.

Zinkkomplex

Aus 5 g 4-Sulfobenzol-azo-salicylsäure und 3 g Zinkcarbonat entsteht analog dem Kupferkomplex der Zinkkomplex. Das orangegelbe Pulver löst sich gut mit gelber Farbe in Wasser.

4-Sulfonaphthalin-azo-salicylsäure

Man löst durch leichtes Erwärmen 4.6 g Naphthionsäure unter Zusatz von 1 g Soda in 50 ccm Wasser, und versetzt die Naphthionatlösung mit

1.4 g Natriumnitrit. Das Gemisch wird langsam in eine tiefgekühlte Mischung von 8 ccm conc. Salzsäure und 50 ccm Wasser eingetropft. Nach 20 Minuten ist die Diazotierung beendet. Man gießt die nunmehr gelbe Diazoniumsalzlösung langsam in eine mit 10 g Soda alkalisch gemachte Lösung von 2.7 g Salicylsäure in 80 ccm Wasser. Die gelbe Farbe schlägt dabei nach rot um. Man rührt zur Vervollständigung der Reaktion noch eine Stunde bei Zimmertemperatur und kocht anschließend auf. Die heiße Lösung salzt man aus und läßt auf ca. 50° abkühlen. Bei dieser Temperatur filtriert man den ausgefallenen Farbstoff ab, trocknet auf Ton, und kristallisiert aus Wasser mehrmals zur Analyse um. Das rote Pulver löst sich in Wasser und Alkalien mit roter Farbe, in Säuren und Alkohol orange. Mit conc. Schwefelsäure rotviolette Halochromie. In organischen Lösungsmitteln unlöslich.

$C_{17}H_{11}O_6N_2Na$	Ber. N = 7.10 %	mit $3H_2O$ = 6.25 % N
	Gef. N = 6.50 %	(OAB)

Komplexe der 4-Sulfonaphthalin-azo-salicylsäure Kupferkomplex

5 g 4-Sulfonaphthalin-azo-salicylsäure werden in 100 ccm Wasser unter Zusatz von 3 g Soda durch Erwärmen gelöst. Der roten Lösung setzt man 3 g Kupfercarbonat zu, und kocht das Gemisch unter gutem Turbinieren 45 Minuten, wobei der rote Farbton langsam dunkler wird. Man filtriert durch einen Faltenfilter von überschüssigem, ungelöstem Carbonat ab, und salzt den Komplex mit gesättigter Kochsalzlösung aus. Das dunkelrote Pulver löst sich mit roter Farbe in Wasser.

Kobaltkomplex

Der Kobaltkomplex wurde analog dem Kupferkomplex aus 5 g 4-Sulfonaphthalin-azo-salicylsäure und 3 g Kobaltcarbonat in sodaalkalischer Lösung hergestellt. Das braunrote Pulver löst sich mit derselben Farbe in Wasser.

Farbstoff aus Anthranilsäure → Sulfophenylmethylpyrazolon

Man löst 13.7 g Anthranilsäure in 10 ccm conc. Salzsäure und 40 ccm Wasser unter Erwärmen auf. Nach dem Abkühlen gibt man 100 g Eis und weitere 20 ccm conc. Salzsäure hinzu. Man kühlt auf 3° C und tropft unter Rühren eine Lösung von 7 g Natriumnitrit in 25 ccm Wasser ein. Zur Vervollständigung der Reaktion rührt man bei derselben Temperatur noch weitere 30 Minuten.

Zur Kupplung löst man 32.5 g 75 %iges Sulfophenylmethylpyrazolon in 120 ccm Wasser und 6 g Soda. Sodann gibt man bei 0° die Diazoniumsalzlösung hinzu, wobei die Temperatur nicht über 5° steigen soll, und stumpft

mit 30 g Natriumacetat ab. Das nunmehr gelborangefarbene Gemisch wird weitere 3 Stunden bei 0° gerührt. Man bringt auf Zimmertemperatur und kocht anschließend rasch auf. Der Farbstoff kristallisiert in kleinen orangefarbenen Kristallen. Er läßt sich aus 50 %igem Eisessig analysenrein umkristallisieren. In Wasser und Alkalien gut mit oranger Farbe löslich. Wenig löslich in Säuren und Alkohol, unlöslich in organischen Lösungsmitteln.

Getrocknet bei 70° und 0.5 mm 8 Stunden.

$C_{17}H_{13}O_6N_4SNa \cdot 3H_2O$ Ber. N = 11.71 %
 Gef. N = 11.71 % (OAB)

Nach 24stündigem «backen» bei 180° Gewichtsverlust = 9.84 %
 ($3H_2O = 11.3 \% = 2H_2O = 7.82 \%$).

$C_{17}H_{13}O_6N_4SNa$ Ber. N = 13.20 %
 Gef. N = 13.26 % (A. P.)

Kupferkomplex des Farbstoffs aus Anthranilsäure → Sulfophenylmethylpyrazolon

Man löst 3 g des Farbstoffs in 100 ccm Wasser und 3 g Soda unter Erwärmen. Die siedende Lösung wird mit 3 g Kupfercarbonat ersetzt, wobei die orange Farbe nach schmutzig grünbraun umschlägt. Man kocht das Gemisch unter mechanischem Rühren 45 Minuten und filtriert sodann vom ungelösten Kupfercarbonat ab. Beim Aussalzen fällt der Komplex schon in der Hitze als grün bis stahlblaues Pulver aus. Man trocknet auf Ton. In Wasser und 2n Sodalösung grünstichig braungelb löslich. In Salzsäure grün, beim Kochen Farbumschlag nach gelb.

Farbstoff aus Anthranilsäure → Schäffersäure

Man löst 13.7 g Anthranilsäure in 10 ccm conc. Salzsäure und 40 ccm Wasser unter Erwärmen auf. Nach dem Abkühlen gibt man 100 g Eis und weitere 20 ccm conc. Salzsäure hinzu. Man kühlt auf 3° C und tropft unter Rühren eine Lösung von 7 g Natriumnitrit in 25 ccm Wasser ein. Zur Vervollständigung der Reaktion rührt man noch weitere 30 Minuten.

Zur Kupplung löst man 22.4 g Schäffersäure in 20 g Natriumhydroxyd und 150 ccm Wasser. Bei Zugabe der Diazoniumsalzlösung färbt sich die Reaktionslösung rot. Man rührt bei Zimmertemperatur noch eine weitere Stunde und säuert dann mit Eisessig an. Der Farbstoff fällt als hellrotes Pulver aus, das man auf Ton trocknet. Aus verdünntem Eisessig (1 : 1) läßt sich der Farbstoff durch mehrmaliges Umkristallisieren in Form von mikroskopisch kleinen, verfilzten Nadelchen erhalten. Er löst sich in Wasser orange, in Alkalien rot. Salzsäure löst die Substanz orange, Alkohol und

Eisessig gelb. Conc. Schwefelsäure rotviolett, beim Verdünnen Farbumschlag nach orangerot.



Ber. N = 7.10 %

Gef. N = 6.83 % (A. P.)

Kupferkomplex des Farbstoffs aus Anthranilsäure → Schäffersäure

Man löst 3 g des Farbstoffs in 150 ccm Wasser und 3 g Soda unter Erwärmen. Zur siedenden Lösung gibt man 3 g Kupfercarbonat und erhitzt das Gemisch unter Rühren während 45 Minuten. Die anfangs hellrote Farbe schlägt langsam nach dunkelrot um. Man filtriert die noch heiße Lösung vom ungelösten, überschüssigen Kupfercarbonat ab, und salzt mit gesättigter Kochsalzlösung aus. Das braunrote Pulver trocknet man auf Ton. Es löst sich in Wasser und 2n Sodalösung mit brauner Farbe. In Salzsäure braun, beim Kochen fällt ein roter Niederschlag aus (Farbstoff?).

Farbstoff aus Anthranilsäure → Neville-Wintersäure

Man löst 13.7 g Anthranilsäure in 10 ccm conc. Salzsäure und 40 ccm Wasser unter Erwärmen. Nach dem Abkühlen gibt man 100 g Eis und weitere 20 ccm conc. Salzsäure hinzu. Man kühlt auf 3° C und tropft unter Rühren eine Lösung von 7 g Natriumnitrit in 25 ccm Wasser ein. Zur Vervollständigung der Reaktion rührt man noch weitere 30 Minuten.

Zur Kupplung löst man 22.4 g Neville-Wintersäure in 20 g Natriumhydroxyd und 150 ccm Wasser. Bei Zugabe der Diazoniumsalzlösung färbt sich das Gemisch rot. Man rührt die nach und nach tiefdunkelrot werdende Lösung bei Zimmertemperatur noch eine weitere Stunde. Sodann säuert man mit Eisessig an, wobei der Farbstoff als fein kristallines, dunkelrotes Pulver ausfällt, das man auf Ton trocknet. Zur Analyse kristallisiert man mehrmals in verdünntem Eisessig (1 : 1) um. Das rotviolette Pulver löst sich in Wasser und Alkalien rot, in Salzsäure mit derselben Farbe. In Alkohol und Eisessig orangefarben, schwerlöslich. Mit con. Schwefelsäure tiefrot, beim Verdünnen rot.



Ber. N = 7.10 %

Gef. N = 7.02 % (A. P.)

Kupferkomplex des Farbstoffs aus Anthranilsäure → Neville-Wintersäure

Man löst 3 g des Farbstoffs in 150 ccm Wasser und 6 g Soda unter Erwärmen. Zur siedenden Lösung gibt man 3 g Kupfercarbonat und erhitzt anschließend das Gemisch unter mechanischem Rühren während 45 Minuten. Die Farbe schlägt langsam nach dunkelbraun um. Nachdem man vom ungelösten, überschüssigen Kupfercarbonat abfiltriert hat, salzt man mit gesättig-

ter Kochsalzlösung aus. Das dunkelrotbraune Pulver trocknet man auf Ton. Es ist in Wasser und 2n Sodalösung mit brauner Farbe löslich. In Salzsäure braun, beim Kochen Farbumschlag nach rot.

Farbstoff aus 3,3'-Benzidindicarbonsäure $\rightleftharpoons$ 2 Neville-Wintersäure

Man löst 13.6 g technisch reine 3,3'-Benzidindicarbonsäure (Ciba) in 23 ccm 30 %iger Salzsäure und 150 ccm Wasser bei 70° auf. Nachdem die Lösung auf etwa 30° abgekühlt ist, gibt man etwa 50 g Eis hinzu, worauf sich ein Teil des Diamins als salzsaures Salz ausscheidet. Unter gutem Rühren versetzt man mit weiteren 10 ccm conc. Salzsäure, die man mit etwas Wasser verdünnt hat. Es scheidet sich noch mehr Salz aus. Anschließend läßt man rasch, innerhalb 10 Sekunden, 35 ccm 20 %ige Natriumnitritlösung einlaufen, wobei die Temperatur zwischen 10–12° gehalten werden muß. Nach spätestens 5 Minuten ist die Tetrazotierung beendet.

Zur Kupplung löst man 22.4 g Neville-Wintersäure in 20 g Natriumhydroxyd und 150 ccm Wasser auf. Beim Zutropfen der Tetrazoniumsalzlösung schlägt die Farbe sofort nach tief dunkelviolet um. Nach einstündigem Rühren säuert man mit Eisessig schwach an, wobei der Farbstoff als schwarzviolett Pulver ausfällt, das man auf Ton trocknet. Er löst sich in Wasser und Alkalien rotviolett, in Alkohol und Eisessig sehr schwer mit roter Farbe. In 2n Salzsäure unter Erwärmen rotviolett löslich. Mit conc. Schwefelsäure blauviolette Halochromie, beim Verdünnen Farbumschlag nach rotviolett.

Kupferkomplex des Farbstoffs aus 3,3'-Benzidin-dicarbonsäure $\rightleftharpoons$ 2-Neville-Wintersäure

Man löst 3 g des Farbstoffs in 150 ccm Wasser unter Zusatz von 5 g Soda durch Erwärmen und versetzt die kochende, violette Lösung mit 1 g Kupfercarbonat. Unter kräftigem, mechanischem Rühren hält man das Gemisch während 45 Minuten am Sieden, wobei die Farbe immer dunkler wird. Man filtriert vom überschüssigen, ungelösten Kupfercarbonat ab und salzt mit gesättigter Kochsalzlösung den Komplex aus. Das auf Ton getrocknete, schwarzviolette Pulver, löst sich in Wasser und Alkalien sehr gut mit dunkelroter Farbe, in Salzsäure hingegen sehr schwer.

Farbstoff aus 3,3'-Benzidindicarbonsäure $\rightleftharpoons$ 2 Schäffersäure

Man löst 13.6 g 3,3'-Benzidindicarbonsäure (Ciba) in 12 ccm 30 %iger Salzsäure und 75 ccm Wasser bei 70° auf. Nachdem die Lösung auf etwa 30° abgekühlt ist, gibt man 50 g Eis hinzu, worauf sich ein Teil des Diamins als salzsauerer Salz ausscheidet. Unter gutem Rühren versetzt man mit weiteren 12 ccm conc. Salzsäure, die man mit etwas Wasser verdünnt hat. Es scheidet sich noch mehr Salz aus. Sodann läßt man rasch, innerhalb 10

Sekunden, unter gutem Turbinieren, 35 ccm 2 %ige Natriumnitritlösung einlaufen. Nach 5 Minuten ist die Teträzotierung beendet.

Anschließend kuppelt man mit einer Lösung von 22.4 g Schäffersäure in 20 g Natriumhydroxyd und 100 ccm Wasser. Das Gemisch nimmt sofort eine rotviolette Farbe an. Nach einstündigem Rühren säuert man schwach mit Eisessig an, wobei das Produkt als schwarzes Pulver ausfällt, das man auf Ton trocknet. In Wasser und Alkalien ist es leicht mit roter Farbe löslich. In Alkohol und Säuren schwer löslich. Mit conc. Schwefelsäure bläuviolette Halochromie, beim Verdünnen Farbumschlag nach rot.

Kupferkomplex des Farbstoffs aus 3,3'-Benzidindicarbonsäure $\rightleftharpoons$ 2 Schäffersäure

Man löst 3 g des Farbstoffs unter Zusatz von 5 g Soda in 150 ccm Wasser durch Erwärmen. Zur kochenden, violetten Lösung gibt man 1 g Kupfercarbonat und erhitzt die Suspension unter Rühren weitere 45 Minuten. Die erst violette Farbe wird allmählich dunkel. Man filtriert vom ungelösten Kupfercarbonat ab und salzt den Komplex mit gesättigter Kochsalzlösung aus. Es ist dabei zu beachten, daß die mit Kochsalz versetzte Lösung des Komplexes nicht mit Salz gesättigt wird, da dadurch die Substanz geliert und unfiltrierbar wird. Das schwarze Pulver trocknet man auf Ton. Es ist in Wasser, Alkalien und Säuren mit rotvioletter Farbe leicht löslich. In 2n Salzsäure beim Kochen Farbumschlag nach rot.

Farbstoff aus 3,3'-Benzidindicarbonsäure $\rightleftharpoons$ 2 Sulfophenylmethylpyrazolon

Die nach der oben beschriebenen Methode hergestellte Tetrazoniumlösung von 13.6 g 3,3'-Benzidindicarbonsäure kuppelt man mit einer Lösung von 32.5 g 75 %igem Sulfophenylmethylpyrazolon in 6 g Soda und 120 ccm Wasser. Nach Zugabe von 30 g Natriumacetat rührt man weitere 3 Stunden bei 0° C, wobei die Farbe des Gemisches langsam nach orangerot umschlägt. Man bringt auf Zimmertemperatur und kocht unter weiterem Rühren kurz auf. Beim Abkühlen fällt der Farbstoff als rotbraunes Pulver aus, das man auf Ton trocknet. In Wasser, Alkohol und Säuren sehr schwer mit gelber Farbe löslich. In 2n Natronlauge orangefarben, in 2n Sodalösung rotbraun. Mit conc. Schwefelsäure rotbraun, beim Verdünnen Farbumschlag nach orange.

Kupferkomplex des Farbstoffs aus 3,3'-Benzidindicarbonsäure $\rightleftharpoons$ 2 Sulfophenylmethylpyrazolon

Man löst 3 g des Farbstoffs in 150 ccm Wasser unter Zusatz von 5 g Soda durch Erwärmen. Zur kochenden Lösung gibt man 1 g Kupfercarbonat und

erhitzt die Mischung unter Rühren 45 Minuten. Die rotbraune Farbe schlägt dabei langsam nach dunkelbraun um. Man filtriert vom ungelösten Kupfercarbonat ab und salzt die noch heiße Lösung mit gesättigter Kochsalzlösung aus. In Wasser, Alkalien und Säuren mit roter Farbe löslich. Beim Kochen der salzsauren Lösung Farbumschlag nach orange.

2,2'-Dicarboxy-4,4'-disulfocyanoformazyl

Lit., Diss. Stahel, Basel

11 g technisch reine 5-Sulfoanthranilsäure (1/20 Mol) werden in 130 ccm Wasser suspendiert und zur Bildung des Dinatriumsalzes 50 ccm 2n Soda-lösung zugegeben. Man fügt 13 ccm 4n Natriumnitritlösung zu und tropft das Gemisch bei 0° unter gutem Rühren zu 30 ccm conc. Salzsäure. Das sich gegen Ende der Diazotierung ausscheidende Diazoniumsalz wird abge-nutscht. Es wird unter Rühren zu einer mit 15 g Natriumhydroxyd stark alkalisch gemachten Lösung von 2,3 g Cyanessigsäure in 70 ccm Wasser gegeben. Bei dieser Operation soll die Temperatur 5° C nicht übersteigen und ein pH von 10–11 eingehalten werden, weil andernfalls die Ausbeute erheblich sinkt, oder der Formazylkörper sich überhaupt nicht bildet. Nach vollendeter Zugabe rührt man noch $\frac{1}{2}$ Stunde weiter und läßt dann über Nacht im Dunkeln stehen. Anderntags wird von geringen Verunreinigungen abfiltriert und mit 30 ccm conc. Salzsäure angesäuert. Man stellt für einige Zeit in den Eiskasten und filtriert den vollkommen abgeschiedenen Formazylkörper ab. Man kristallisiert in 50 %iger Essigsäure um.

Das rotbraune Pulver löst sich in Wasser, Alkalien, Alkohol und Eisessig gut mit gelb bis braunoranger Farbe. In den anderen organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich. Auf Zusatz von Salzsäure zur wässrigen Lösung tritt Farbumschlag nach orangebraun ein. In conc. Schwefelsäure violette Halochromie.

Kupferkomplex des 2,2'-Dicarboxy-4,4'-Disulfocyanoformazyls

Lit. Stahel, Diss., Basel

1.25 g Cyanoformazyl (Di-natriumsalz) werden in 60 ccm heißem, destilliertem Wasser gelöst und 250 ccm Alkohol hinzugefügt. Hierzu gießt man die mit einigen Tropfen Eisessig versetzte Lösung von 0.7 g Kupferacetat und hält während 40 Minuten am Rückfluß am Sieden. Die ursprünglich braunorange Farbe wird bald dunkelrot. Man engt im Vacuum auf ein Volumen von 3 ccm ein und dampft auf dem Wasserbad den Komplex zur Trockne ein. Das dunkelrote Pulver löst sich in Wasser karminrot. Eisessig und verdünnte Salzsäure ändern die wässrige Lösungsfarbe nicht. In conc. Schwefelsäure rotviolett.

Kobaltkomplex des 2,2'-Dicarboxy-4,4'-disulfocyanoformazyls

Lit. Stahel, Diss., Basel

1.25 g Cyanoformazyl (Dinatriumsalz) werden in 60 ccm heißem, destilliertem Wasser gelöst und 250 ccm Alkohol hinzugefügt. Hierzu gießt man eine konzentrierte Lösung von 1.25 g Kobaltacetat und hält während 45 Minuten am Rückfluß im Sieden. Die braunorange Farbe wird bald trüb-dunkelgrün. Man engt im Vacuum auf ein Volumen von 3 ccm ein und dampft auf dem Wasserbad zur Trockne ein. Das schwarzblaue Pulver ist in Wasser gut mit dunkelgrüner Farbe löslich. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln. In conc. Schwefelsäure violett.

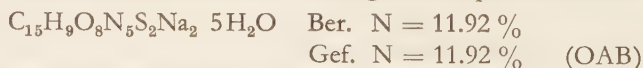
2-Carboxy-4,4'-disulfocyanoformazyl Cyanessigester-(4-Sulfo)-phenylhydrazon

Lit. M. Ziegler, Diss., Basel, unveröffentlicht

Man diazotiert 20.9 g Sulfanilsäure nach den üblichen Methoden und nutscht das Diazoniumsalz ab. Zur Kupplung löst man 30 g Natriumacetat und 11.3 g Cyanessigsäure-äthylester in 150 ccm 75 %igem Alkohol. Das Diazoniumsalz wird bei 0° C in die Kupplungslösung eingetragen, die sich dabei stark gelb färbt. Man rührt weitere 30 Minuten, wobei das Hydrazon allmählich als gelbes Pulver ausfällt. Unter starkem Turbinieren erhitzt man das dickflüssige Reaktionsgemisch. Der Niederschlag löst sich bei 60–70° C plötzlich auf und fällt beim Abkühlen wiederum in kleinen gelben Nadelchen aus.

Das Formazyl

Man löst 29.7 g des Cyanessigsäureäthylester-(4-Sulfo)-phenylhydrazons in einer Lösung von 30 g Natriumhydroxyd und 150 ccm Wasser. Dazu trägt man bei 0° C portionenweise das nach der im vorhergehenden Präparat beschriebenen Methode aus 22 g technischer 5-Sulfanthranilsäure hergestellte Diazoniumsalz ein. Die erst gelbe Lösung färbt sich tiefrot. Man läßt unter weiterem Rühren auf Zimmertemperatur kommen und stellt anschließend das Reaktionsgemisch in der Nacht ins Dunkle. Am andern Tag filtriert man von geringen Verunreinigungen ab, und säuert mit 70 ccm conc. Salzsäure an. Im Eiskasten fällt das Produkt als rostroter Niederschlag aus. Er läßt sich in 50 %igem Eisessig analysenrein erhalten. Die kleinen roten Nadelchen lösen sich in Wasser und Alkalien mit roter Farbe. In Säuren nur mäßig mit roter Farbe löslich. In conc. Schwefelsäure blauviolette Halochromie. In organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich.



Nach 24stündigem «backen» bei 180° Gewichtsverlust = 14.75 % (5H₂O = 15.50 %).

Nachtrocknung von Herrn Peisker 3 Stunden.

$C_{15}H_9O_8N_5S_2Na_2$	Ber. N = 14.08 %	
	Gef. N = 14.16 %	(A. P.)

Kupferkomplex des 2-Carboxy-4,4'-disulfocyanoformazyls

2 g des Cyanoformazyls werden in 250 ccm Wasser unter Erwärmen gelöst und mit 2 g Kupfercarbonat versetzt. Man erwärmt das Gemisch während 2 Stunden auf dem lebhaft siedenden Wasserbad unter öfterem Umschütteln. Die Farbe wird langsam dunkler und schlägt schließlich nach grünbraun um. Man filtriert vom überschüssigen Kupfercarbonat ab und dampft im Vacuum auf etwa 30–40 ccm ein. Anschließend dampft man weiter in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad zur Trockne ein. Das grünschwärze Pulver, mit beinahe metallischem Glanz, löst sich schmutzig grün in Wasser. In Salzsäure beim Erwärmen Zersetzung des Komplexes.

Kobaltkomplex des 2-Carboxy-4,4'-disulfocyanoformazyls

2 g Cyanoformazyl werden in 60 ccm heißem Wasser gelöst und mit 250 ccm Alkohol versetzt. Hierzu tropft man eine Lösung von 2 g Kobaltacetat, die mit einigen Tropfen Eisessig versehen ist, und hält während 45 Minuten in lebhaftem Sieden am Rückfluß. Die rote Farbe schlägt nach tiefviolett um. Man läßt Abkühlen und dampft im Vacuum auf 30–40 ccm und anschließend in der Porzellanschale auf dem Wasserbad zur Trockne ein. Das rotviolette Pulver löst sich violett in Wasser.

Formazyl aus Cyanessigsäure und Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure Trennung und Reinigung der Dehydrothio-p-toluidin-5-sulfosäure:

Man löst 100 g technische Dehydrothio-p-toluidin-5-sulfosäure (62 %ig, Ciba) in 500 ccm conc. Ammoniak und kocht auf dem Wasserbad kurz auf. Die heiße Lösung wird rasch filtriert und das braune Filtrat mit conc. Salzsäure vorsichtig (!) kongosauer gemacht. Der sich beim Abkühlen abscheidende, grüne Niederschlag wird abgesaugt und in einer Lösung von 25 g Natriumhydroxyd und 200 ccm Wasser gelöst. Nach kurzem Erwärmen stellt man in Eis, wobei das farblose Natriumsalz in Plättchen auskristallisiert. Man kristallisiert in heißem Wasser um und trocknet das Natriumsalz an der Luft. Ausbeute = 15 g.

Das Formazyl

Man suspendiert 15 g Dehydrothio-p-toluidin-5-sulfosäure (Natriumsalz) in einer Mischung von 20 ccm conc. Salzsäure und 50 ccm Wasser. Man kühlt auf 0° C und läßt bei dieser Temperatur eine Lösung von 3 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser eintropfen. Die Lösung färbt sich allmählich gelb.

Man rührt weitere 3 Stunden, wobei sich ein Teil des Diazoniumsalzes als gelber Schlamm ausscheidet.

Zur Kupplung löst man 1.7 g Cyanessigsäure und 15 g Natriumhydroxyd in 50 ccm Wasser. Man kühlt auf 3° C und gibt die gelbe Diazoniumsalzsuspension hinzu. Die Lösung färbt sich tief dunkelviolett. Man rührt noch eine weitere Viertelstunde, läßt auf Zimmertemperatur kommen und stellt das Reaktionsgemisch über Nacht ins Dunkle. Am andern Tag säuert man mit 40 ccm conc. Salzsäure an und filtriert das schwarze Pulver ab. Es löst sich in Wasser gut mit tiefroter Farbe, in Alkalien rotviolett. In Säuren schwerlöslich mit roter Farbe, in conc. Schwefelsäure blaue Halochromie.



Kupferkomplex des Formazyls mit Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure

Man löst 1 g Formazyl in 150 ccm destilliertem Wasser und 2,5 ccm 2n Sodalösung unter Erwärmen auf. Zur auf dem Wasserbad erwärmten Lösung gibt man 1 g Kupfercarbonat und setzt das Erwärmen für weitere 30 Minuten auf dem Wasserbad fort. Man filtriert vom ungelösten Kupfercarbonat ab und dampft im Vacuum auf 30 ccm und anschließend in der Porzellanschale zur Trockne ein. Das schwarze Pulver löst sich in Wasser mit violettblauer Farbe.

—2. Analytik

Beispiel einer Substantivitätsbestimmung an Hand der Ausfärbung mit 4-Sulfobenzol-azo-salicylaldehyd-äthylendiimin

Farbstoff-Einwaage etwa 0.4 g.

Gelöst in 250 ccm Wasser unter Zusatz von 1 g Glaubersalz und 0,2 g Soda. Davon werden zur Bestimmung des Farbstoffgehalts vor der Färbung 50 ccm abpipettiert.

1. Gehaltsbestimmung vor der Ausfärbung

(aliquote Teile à 25 ccm)

5.25	10.35	Blindversuch	8.15
2.50	7.40		0.60
2.75	2.95		7.55

Mittelwert = 2.85 ccm

Zur Reduktion des Farbstoffs wurden also $7.55 - 2.85 = 4.70$ ccm n/10 Titan-3-lösung verbraucht.

In 200 ccm Flotte befinden sich folglich $8 \times 8.8 \times 4.70 = 330.8$ mgr Farbstoff.

2. Gehaltsbestimmung nach der Ausfärbung

(aliquote Teile à 25 ccm von der auf 500 ccm gestellten Flotte)

18.85	9.70	Mittelwert = 6.075 ccm
12.75	3.65	
6.10	6.05	

Zur Reduktion des Farbstoffs wurden $7.55 - 6.075 = 1.475$ ccm n/10 Titan-3-lösung verbraucht.

In 500 ccm Flotte befinden sich folglich $20 \times 8.8 \times 1.475 = 259.60$ mgr Farbstoff.

Aufziehvermögen: $330,8 - 259.62 = 71.28$ mgr oder 21,51 %.

3. Gehaltsbestimmung der Abziehlösung

(aliquote Teile à 25 ccm von der auf 250 ccm gestellten Lösung)

9.90	16.80	Mittelwert = 7.30 ccm
2.20	9.90	
7.70	6.90	

Zur Reduktion des Farbstoffs wurden $7.55 - 7.30 = 0.25$ ccm n/10 Titan-3-lösung verbraucht.

In 250 ccm Lösung befinden sich folglich $10 \times 8.8 \times 0.25 = 22.00$ mgr Farbstoff = 6.65 % = Abziehbarkeit.

Substantivität = Abziehvermögen - Abziehbarkeit

$$21.51 - 6.65 = 14.89\%$$

Numerierung der Farbstoffe und ihrer Komplexe in den Tabellen

1. 4-Sulfobenzol-azo-salicylaldehyd
2. 4-Sulfobenzol-azo-salicylaldoxim
3. 4-Sulfobenzol-azo-salicylaldoxim, Kupferkomplex
4. 4-Sulfobenzol-azo-salicylaldoxim, Nickelkomplex
5. 4-Sulfobenzol-azo-salicylaldoxim, Kobaltkomplex
6. 4-Sulfobenzol-azo-salicylaldoxim, Zinkkomplex
7. 4-Sulfobenzol-azo-salicylaldehyd-dihydrazon
8. 4-Sulfobenzol-azo-salicylaldehyd-dihydrazon, Kupferkomplex
9. 4-Sulfobenzol-azo-salicylaldehyd-äthylendiimin
10. Kupferkomplex der Substanz Nr. 9.
11. Nickelkomplex der Substanz Nr. 9
12. Kobaltkomplex der Substanz Nr. 9
13. Zinkkomplex der Substanz Nr. 9
14. 4-Sulfobenzol-azo-salicylaldehyd-o-phenylendiimin
15. Kupferkomplex der Substanz Nr. 14
16. 4-Sulfobenzol-azo-salicylaldehyd-m-phenylendiimin
17. Kupferkomplex der Substanz Nr. 16
18. 4-Sulfobenzol-azo-salicylaldehyd-p-phenylendiimin
19. 4-Sulfobenzol-azo-salicylaldehyd, kondensiert mit Benzidin
20. 4-Sulfobenzol-azo-salicylaldehyd, kondensiert mit Anthranilsäure
21. Kupferkomplex der Substanz Nr. 20
22. 4-Sulfobenzol-azo-salicylaldehyd, kondensiert mit o-Aminophenol
23. Kupferkomplex der Substanz Nr. 22
24. 4-Sulfobenzol-azo-salicylaldehyd, kondensiert mit Glycin
25. Kupferkomplex der Substanz Nr. 24
26. 4-Sulfonaphthalin-azo-salicylaldehyd
27. 4-Sulfonaphthalin-azo-salicylaldehyd-äthylendiimin
28. 4-Sulfonaphthalin-azo-salicylaldehyd-o-phenylendiimin
29. 4-Sulfonaphthalin-azo-salicylaldehyd-m-phenylendiimin
30. 4-Sulfonaphthalin-azo-salicylaldehyd, kondensiert mit Benzidin
31. Farbstoff aus Anthranilsäure $\rightarrow$ Neville-Wintersäure
32. Kupferkomplex der Substanz Nr. 31
33. Farbstoff aus Anthranilsäure $\rightarrow$ Schäffersäure
34. Kupferkomplex der Substanz Nr. 33
35. Farbstoff aus Anthranilsäure $\rightarrow$ Sulfophenylmethylpyrazolon
36. Kupferkomplex der Substanz Nr. 35
37. Farbstoff aus 3,3'-Benzidindicarbonsäure $\rightleftharpoons$ 2 Neville-Wintersäure
38. Kupferkomplex der Substanz Nr. 37
39. Farbstoff aus 3,3'-Benzidindicarbonsäure $\rightleftharpoons$ 2 Schäffersäure
40. Kupferkomplex der Substanz Nr. 39
41. Farbstoff aus 3,3'-Benzidindicarbonsäure $\rightleftharpoons$ 2 Sulfophenylmethylpyrazolon
42. Kupferkomplex der Substanz Nr. 41
43. 4-Sulfobenzol-azo-o-Hydroxyacetophenon
44. 4-Sulfobenzol-azo-o-Hydroxyacetophenon-äthylendiimin
45. 4-Sulfonaphthalin-azo-o-Hydroxyacetophenon

46. 4-Sulfonaphthalin-azo-o-Hydroxyacetophenon-äthylendiimin
47. 4-Sulfobenzol-azo-2-Acetonaphthol-1
48. 4-Sulfobenzol-azo-2-Acetonaphthol-1-äthylendiimin
49. 4-Sulfonaphthalin-azo-2-Acetonaphthol-1-
50. 4-Sulfonaphthalin-azo-2-Acetonaphthol-1-äthylendiimin
51. 4-Sulfobenzol-azo-8-Oxychinolin
52. Kupferkomplex der Substanz Nr. 51
53. 4-Sulfonaphthalin-azo-8-Oxychinolin
54. 4-Sulfobenzol-azo-salicylsäure
55. Kupferkomplex der Substanz Nr. 54
56. Nickelkomplex der Substanz Nr. 54
57. Kobaltkomplex der Substanz Nr. 54
58. Zinkkomplex der Substanz Nr. 54
59. 4-Sulfonaphthalin-azo-salicylsäure
60. Kupferkomplex der Substanz Nr. 59
61. Kobaltkomplex der Substanz Nr. 59
62. 2,2'-Dicarboxy-4,4'-disulfocyanoformazyl
63. Kupferkomplex der Substanz Nr. 62
64. Kobaltkomplex der Substanz Nr. 62
65. 2-Carboxy-4,4'-disulfocyanoformazyl
66. Kupferkomplex der Substanz Nr. 65
67. Kobaltkomplex der Substanz Nr. 65
68. Cyanoformazyl mit Dehydrothio-p-toluidin-5-sulfosäure
69. Kupferkomplex der Substanz Nr. 68

Die Umrechnungsfaktoren und ihre Logarithmen

Kolonne 1 Farbstoffnummer

Kolonne 2 Summenformel

Kolonne 3 Molekulargewicht

Kolonne 4 Anzahl der Azogruppe im Molekül

Kolonne 5 Verbrauch Mol (TiCl_3) pro 1 Mol (Farbstoff)

Kolonne 6 Umrechnungsfaktor und sein Logarithmus

1	2	3	4	5	6
1	$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_5\text{N}_2\text{SNa}$	328.275	1	4	8.20 (0.91381)
2	$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_3\text{SNa}$	343.291	1	4	8.58 (0.93349)
3	$\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}_{10}\text{N}_6\text{S}_2\text{Na}_2\text{Cu}$	748.106	2	8	9.33 (0.96988)
4	$\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}_{10}\text{N}_6\text{S}_2\text{Na}_2\text{Ni}$	743.256	2	8	9.29 (0.96802)
5	$\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}_{10}\text{N}_6\text{S}_2\text{Na}_2\text{Co}$	743.506	2	8	9.29 (0.96802)
6	$\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}_{10}\text{N}_6\text{S}_2\text{Na}_2\text{Zn}$	749.946	2	8	9.46 (0.97589)
7	$\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{N}_6\text{S}_2\text{Na}_2$	652.556	2	8	8.15 (0.91116)
8	$\text{C}_{52}\text{H}_{32}\text{O}_{16}\text{N}_{12}\text{S}_4\text{Na}_4\text{Cu}_2$	1428.160	4	16	8.93 (0.95085)

1	2	3	4	5	6
9	$C_{28}H_{22}O_8N_6S_2Na_2$	704.638	2	8	8.80 (0.94448)
10	$C_{28}H_{20}O_8N_6S_2Na_2Cu$	766.162	2	8	9.57 (0.98091)
11	$C_{28}H_{20}O_8N_6S_2Na_2Ni$	761.312	2	8	9.51 (0.97818)
12	$C_{28}H_{20}O_8N_6S_2Na_2Co$	761.562	2	8	9.51 (0.97818)
13	$C_{28}H_{20}O_8N_6S_2Na_2Zn$	768.002	2	8	9.60 (0.98227)
14	$C_{32}H_{22}O_8N_6S_2Na_2$	728.658	2	8	9.10 (0.95904)
15	$C_{32}H_{20}O_8N_6S_2Na_2Cu$	790.182	2	8	9.87 (0.99432)
16	$C_{32}H_{22}O_8N_6S_2Na_2$	728.658	2	8	9.10 (0.95904)
17	$C_{32}H_{20}O_8N_6S_2Na_2Cu$	790.182	2	8	9.87 (0.99432)
18	$C_{32}H_{22}O_8N_6S_2Na_2$	728.658	2	8	9.10 (0.95904)
19	$C_{38}H_{26}O_8N_6S_2Na_2$	804.750	2	8	10.05 (1.00217)
20	$C_{20}H_{14}O_6N_3SNa$	447.393	1	4	11.18 (1.04844)
21	$C_{20}H_{12}O_6N_3SNaCu$	508.917	1	4	12.72 (1.10449)
22	$C_{18}H_{14}O_5N_3SNa$	419.420	1	4	10.48 (1.02036)
23	$C_{18}H_{12}O_5N_3SNaCu$	480.944	1	4	12.02 (1.07990)
24	$C_{15}H_{12}O_6N_3SNa$	385.310	1	4	9.63 (0.98363)
25	$C_{15}H_{10}O_6N_3SNaCu$	446.834	1	4	11.17 (1.04805)
26	$C_{17}H_{11}O_5N_2SNa$	378.333	1	4	9.45 (0.97543)
27	$C_{36}H_{26}O_8N_6S_2Na_2$	776.698	2	8	9.70 (0.98677)
28	$C_{40}H_{26}O_8N_6S_2Na_2$	828.770	2	8	10.34 (1.01452)
29	$C_{40}H_{26}O_8N_6S_2Na_2$	828.770	2	8	10.34 (1.01452)
30	$C_{46}H_{30}O_8N_6S_2Na_2$	904.862	2	8	11.31 (1.05346)
31	$C_{17}H_{11}O_6N_2SNa$	394.331	1	4	9.85 (0.99344)
32	$C_{17}H_9O_6N_2SNaCu$	456.863	1	4	11.42 (1.05767)
33	$C_{17}H_{11}O_6N_2SNa$	394.331	1	4	9.85 (0.99344)
34	$C_{17}H_9O_6N_2SNaCu$	456.863	1	4	11.42 (1.05767)
35	$C_{17}H_{13}O_6N_4SNa$	424.363	1	4	10.60 (1.02531)
36	$C_{17}H_{11}O_6N_4SNaCu$	485.887	1	4	12.14 (1.08422)
37	$C_{34}H_{26}O_{12}N_4S_2Na_2$	786.646	2	8	9.83 (0.99255)
38	$C_{34}H_{16}O_{12}N_4S_2Na_2Cu_2$	909.694	2	8	11.37 (1.05576)
39	$C_{34}H_{20}O_{12}N_4S_2Na_2$	786.646	2	8	9.83 (0.99255)
40	$C_{34}H_{16}O_{12}N_4S_2Na_2Cu_2$	909.694	2	8	11.37 (1.05576)
41	$C_{34}H_{24}O_{12}N_6S_2Na_2$	846.710	2	8	10.58 (1.02449)
42	$C_{34}H_{20}O_{12}N_6S_2Na_2Cu_2$	969.758	2	8	12.12 (1.08350)
43	$C_{14}H_{11}O_5N_2SNa$	342.298	1	4	8.55 (0.93197)
44	$C_{30}H_{26}O_8N_6S_2Na_2$	708.664	2	8	8.76 (0.94250)
45	$C_{18}H_{13}O_5N_2SNa$	392.357	1	4	9.80 (0.99123)
46	$C_{38}H_{30}O_8N_6S_2Na_2$	806.778	2	8	10.08 (1.00346)
47	$C_{18}H_{13}O_5N_2SNa$	392.357	1	4	9.80 (0.99123)
48	$C_{38}H_{13}O_5N_2SNa$	806.778	2	8	10.08 (1.00346)
49	$C_{22}H_{15}O_5N_2SNa$	442.420	1	4	11.06 (1.04376)

1	2	3	4	5	6
50	$C_{46}H_{34}O_8N_6S_2Na_2$	908.910	2	8	11.11 (1.04571)
51	$C_{15}H_{10}O_4N_9SNa$	351.320	1	4	8.78 (0.94349)
52	$C_{30}H_{18}O_8N_8S_2Na_2Cu$	764.164	2	8	9.55 (0.97955)
53	$C_{19}H_{12}O_4N_3SNa$	401.370	1	4	10.03 (1.00130)
54	$C_{13}H_9O_6N_2SNa$	344.280	1	4	8.60 (0.93450)
55	$C_{26}H_{16}O_{12}N_4S_2Na_2Cu$	750.084	2	8	9.37 (0.97174)
56	$C_{26}H_{16}O_{12}N_4S_2Na_2Ni$	745.234	2	8	9.31 (0.96895)
57	$C_{26}H_{16}O_{12}N_4S_2Na_2Co$	745.484	2	8	9.31 (0.96895)
58	$C_{26}H_{16}O_{12}N_4S_2Na_2Zn$	751.924	2	8	9.39 (0.97267)
59	$C_{17}H_{11}O_6N_2SNa$	394.331	1	4	9.85 (0.99344)
60	$C_{34}H_{20}O_{12}N_4S_2Na_2Cu$	850.186	2	8	10.62 (1.02612)
61	$C_{34}H_{20}O_{12}N_4S_2Na_2Co$	845.586	2	8	10.57 (1.02407)
62	$C_{16}H_9O_{10}N_6S_2Na_2$	541.400	1	4	13.53 (1.13130)
63	$C_{16}H_7O_{10}N_6S_2Na_2Cu$	602.924	1	4	15.07 (1.17811)
64	$C_{16}H_6O_{10}N_6S_2Na_2Co$	599.316	1	4	14.98 (1.17551)
65	$C_{15}H_9O_8N_5S_2Na_2$	497.390	1	4	12.43 (1.09447)
66	$C_{15}H_7O_8N_5S_2Na_2Cu$	558.914	1	4	13.97 (1.14520)
67	$C_{15}H_7O_8N_5S_2Na_2Co$	554.914	1	4	13.87 (1.14208)
68	$C_{30}H_{19}O_6N_7S_4Na_2$	747.740	1	4	18.69 (1.27161)
69	$C_{90}H_{36}O_{12}N_{14}S_8Na_4Cu$	1556.994	2	8	19.45 (1.28892)

Legende zur folgenden Tabelle der einzelnen Titrationswerte und Substantivitäten

- Kolonne 1 Nummer des Farbstoffs oder Komplexes.
- Kolonne 2 Verbrauch an Ti^{+3} -lösung in ccm zur Reduktion des Farbstoffs in der Flotte vor der Ausfärbung.
- Kolonne 3 Farbstoffgehalt der Flotte (200 ccm) vor der Ausfärbung, berechnet aus dem Wert der Kolonne 2.
- Kolonne 4 Verbrauch an Ti^{+3} -lösung in ccm zur Reduktion des Farbstoffs in der Flotte nach der Ausfärbung.
- Kolonne 5 Farbstoffgehalt der Flotte (200 ccm) nach der Ausfärbung, berechnet aus dem Wert der Kolonne 4.
- Kolonne 6 Abnahme des Farbstoffgehalts der Flotte in mgr (Differenz der Kolonnen 3 und 5).

- Kolonne 7* Abnahme des Farbstoffgehalts in Prozenten der ursprünglich vorhandenen Menge = *Aufziehvermögen*.
- Kolonne 8* Verbrauch an Ti^{+3} -Lösung zur Reduktion des Farbstoffs in der Abzihlösung.
- Kolonne 9* Farbstoffgehalt der Abzihlösung, berechnet aus dem Wert der Kolonne 8.
- Kolonne 10* Farbstoffgehalt der Abzihlösung, berechnet in Prozenten der ursprünglich in der Flotte vorhandenen Menge (Kolonne 3) = *Abziehbarkeit*.
- Kolonne 11* Differenz der beiden Werte der Kolonne 7 und 10, d.h. der Abziehbarkeit und des Aufziehvermögens = *Substantivität*.

1	3	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	50.20	411.64	43.00	352.60	59.04	14.35	3.00	24.60	5.98	8.37
2	25.00	214.50	20.00	171.60	42.90	20.00	1.25	10.75	5.01	14.99
3	39.20	365.73	27.00	251.91	113.82	31.12	2.50	23.32	6.38	24.74
4	24.80	230.39	16.50	153.28	77.11	33.48	1.50	13.93	6.04	27.44
5	24.00	222.96	19.00	176.51	46.45	20.83	2.50	23.22	10.41	10.42
6	8.00	75.68	4.00	37.84	37.84	50.00	2.00	18.92	25.00	25.00
7	31.60	257.54	26.00	211.90	45.64	17.20	1.00	8.15	3.11	14.09
8	25.20	225.03	18.00	160.74	64.29	28.10	1.00	8.93	3.92	24.18
9	37.60	330.88	29.50	259.60	71.28	21.51	2.50	22.00	6.65	14.89
10	37.00	355.09	25.00	239.25	115.84	32.61	2.52	24.11	6.79	25.55
11	30.00	285.30	18.00	171.18	114.12	40.00	4.00	38.04	13.33	26.66
12	20.00	190.20	14.00	133.14	57.06	28.53	4.00	38.04	19.00	9.53
13	8.00	76.80	4.00	38.40	38.40	50.00	2.00	19.20	25.00	25.00
14	27.60	251.16	23.00	209.30	42.86	17.05	1.00	9.10	3.62	13.43
15	17.20	169.76	11.50	113.50	56.25	33.29	1.67	16.48	9.70	23.49
16	37.20	338.52	29.00	263.90	74.62	21.62	3.82	34.81	10.32	11.30
17	22.80	225.03	16.00	157.92	67.11	29.82	1.50	14.80	6.59	23.23
18	12.00	109.20	7.00	63.70	45.50	41.74	3.00	27.30	25.04	16.70
19	15.60	156.78	12.00	120.60	36.18	23.19	1.50	15.07	9.66	13.53
20	31.20	348.81	25.50	284.49	64.32	18.48	1.50	16.77	4.80	13.68
21	24.00	305.28	16.00	203.52	101.70	33.33	2.00	25.44	8.93	24.40
22	18.00	188.64	12.00	125.76	62.88	33.44	4.00	41.92	22.29	11.15
23	15.60	187.51	11.00	132.22	55.29	29.51	1.00	12.02	6.42	23.09
24	23.20	224.42	20.00	192.26	32.16	14.35	0.75	7.22	3.22	11.13
25	28.40	317.22	22.00	245.74	71.48	22.55	1.50	16.75	5.28	17.27
26	4.00	37.80	3.00	28.35	9.45	25.00	0.50	4.72	12.50	12.50
27	24.00	232.80	17.00	164.90	67.90	29.26	2.00	19.40	8.36	20.90
28	23.00	237.82	16.00	165.44	72.38	30.54	2.50	25.85	10.91	19.63
29	15.00	155.10	11.00	113.74	41.36	26.68	1.50	15.51	10.00	16.68

1	2	3	3	5	6	7	8	9	10	11
30	23.00	260.13	17.00	192.27	67.86	26.08	4.00	45.24	17.38	8.70
31	31.50	310.27	22.50	221.62	88.65	28.58	3.50	34.47	11.12	17.46
32	16.00	182.72	10.00	114.20	68.52	37.63	2.00	22.82	12.50	25.13
33	24.00	236.40	20.00	197.00	39.40	16.69	1.00	9.85	4.10	12.59
34	21.00	239.62	14.00	159.88	79.74	33.36	1.50	17.13	7.14	26.22
35	27.00	286.20	20.00	212.00	74.00	25.87	3.50	37.10	12.95	12.82
36	20.00	242.80	11.50	139.61	103.19	42.66	4.00	48.56	20.07	22.59
37	23.00	226.09	13.50	132.70	93.39	41.32	2.00	19.66	8.69	32.63
38	24.00	273.88	11.00	125.07	148.81	54.50	2.00	22.74	8.32	46.18
39	24.00	235.92	15.00	147.45	88.47	37.64	2.50	24.40	10.47	27.17
40	20.00	227.40	10.00	113.70	113.70	50.00	1.50	17.05	7.51	42.49
41	24.00	253.92	19.00	201.02	52.87	20.81	1.50	15.87	6.21	14.60
42	20.00	242.40	12.50	151.50	90.90	37.56	2.50	30.30	12.50	25.05
43	29.00	247.95	21.50	183.82	64.13	25.96	3.25	27.79	11.25	14.71
44	30.00	262.80	21.00	183.96	78.84	30.09	2.50	21.90	8.32	21.72
45	28.50	279.30	17.00	169.60	109.70	39.33	4.00	39.20	14.05	25.28
46	16.00	161.28	8.00	80.64	80.64	50.00	2.00	20.16	12.50	37.50
47	29.00	284.20	22.00	215.60	68.60	24.15	2.00	19.60	6.90	17.25
48	25.00	252.00	17.00	171.36	80.64	32.00	1.50	15.12	6.00	26.00
49	25.00	276.50	12.00	132.72	143.78	51.71	5.00	55.30	20.07	31.64
50	43.00	477.73	24.00	266.64	211.07	44.24	1.00	11.11	2.32	41.92
51	29.00	254.62	20.00	175.60	79.02	31.11	2.75	24.14	9.50	21.61
52	12.00	114.60	8.00	76.40	38.20	33.50	1.00	9.55	8.29	25.21
53	32.00	320.96	16.00	160.48	160.48	50.00	3.00	30.18	9.43	40.57
54	18.00	154.80	12.50	107.50	47.30	30.71	3.50	30.10	19.42	11.29
55	48.00	449.76	32.00	299.84	149.92	33.33	4.50	42.16	9.39	24.01
56	27.00	251.37	19.00	176.89	74.48	29.67	2.50	23.27	9.26	20.41
57	59.00	548.79	41.00	381.71	167.08	30.49	10.0	93.10	16.98	13.51
58	27.00	253.53	19.00	178.41	75.12	29.68	2.50	23.47	9.27	20.41
59	15.00	147.75	9.00	88.65	59.10	40.20	4.00	39.40	26.80	13.40
60	14.00	148.68	9.00	95.58	53.10	35.87	0.50	5.31	3.58	32.29
61	17.00	179.69	13.00	137.41	42.28	23.62	1.00	10.57	5.90	17.72
62	12.00	162.36	7.00	94.71	67.61	41.61	2.50	33.82	20.87	20.74
63	20.00	301.40	8.00	120.56	180.94	60.11	4.05	61.03	20.27	39.84
64	7.00	104.86	4.50	67.41	37.45	36.00	1.00	14.98	14.40	21.60
	11.00	164.78	7.00	104.86	59.92	36.54	1.50	22.47	13.69	22.85
65	24.00	298.32	16.00	198.88	99.44	33.33	2.50	31.07	10.42	22.91
66	25.00	349.25	14.00	195.58	150.67	43.17	1.50	20.65	5.91	37.26
67	11.00	152.57	6.00	83.22	69.35	45.62	2.50	34.67	22.95	22.67
68	11.00	205.59	6.00	112.14	93.45	45.60	1.00	18.69	9.11	36.49
69	13.00	252.85	6.00	116.70	136.15	54.02	1.00	19.45	7.71	46.31

Verstärkung der Substantivität durch Ersatz eines Benzolrings durch einen Naphthalinring

a) Naphthionsäure an Stelle der Sulfanilsäure

Kolonne 1 Nummer des Sulfanilsäure-Derivates.

Kolonne 2 Nummer des Naphthionsäure-Derivates.

Kolonne 3 Substantivität des Sulfanilsäure-Derivates.

Kolonne 4 Substantivität des Naphthionsäure-Derivates.

Kolonne 5 Differenz der beiden Substantivitäten.

Kolonne 6 Verstärkung berechnet in Prozenten, bezogen auf das Sulfanilsäure-Derivat = 100 %.

1	2	3	4	5	6
1	26	8.37	12.50	4.13	49.74
9	27	14.89	20.90	6.01	40.60
14	28	13.63	19.63	6.00	44.10
16	29	11.30	16.68	5.38	46.72
19	30	8.70	13.53	4.83	55.51
43	45	14.71	25.28	10.57	71.90
44	46	21.72	37.50	15.78	72.67
47	49	17.25	31.64	14.39	83.66
48	50	26.00	41.92	15.92	61.23
51	53	21.61	40.57	18.96	87.73
54	59	11.29	13.40	2.11	18.28
55	60	24.01	32.29	8.28	34.50
57	61	13.51	17.72	4.21	31.18

b) Ersatz des Acetophenons durch Acetonaphthol

- Kolonne 1 Nummer des Acetophenon-Derivates.
 Kolonne 2 Nummer des Acetonaphthol-Derivates.
 Kolonne 3 Substantivität des Acetophenon-Derivates.
 Kolonne 4 Substantivität des Acetonaphthol-Derivates.
 Kolonne 5 Differenz der beiden Substantivitäten.
 Kolonne 6 Verstärkung, berechnet in Prozenten, bezogen auf das Acetophenon-Derivat = 100 %.

1	2	3	4	5	6
43	47	14.71	17.25	2.54	17.26
44	48	21.72	26.00	4.28	19.72
45	49	25.28	31.64	6.36	25.23
46	50	37.50	41.92	4.42	11.79

**Verstärkung der Substantivität
durch Kondensation mit Aethylendiamin**

- Kolonne 1 Nummer des unkondensierten Körpers.
 Kolonne 2 Nummer des Kondensationsprodukts.
 Kolonne 3 Substantivität des unkondensierten Körpers.
 Kolonne 4 Substantivität des Kondensationsprodukts.
 Kolonne 5 Differenz der beiden Substantivitäten.
 Kolonne 6 Verstärkung, berechnet in Prozenten, bezogen auf das unkondensierte Produkt = 100 %.

1	2	3	4	5	6
1	9	8.37	14.89	6.52	78.55
26	27	12.50	20.90	8.40	67.20
43	44	14.71	21.72	7.01	47.69
45	46	25.28	37.50	12.22	48.49
47	48	17.25	26.00	8.75	51.47
49	50	31.64	41.92	9.28	29.05

Verstärkung der Substantivität durch Kondensation mit weiteren Diaminen und Aminen

- Kolonne 1 Nummer des unkondensierten Körpers.
 Kolonne 2 Nummer des Kondensationsprodukts.
 Kolonne 3 Substantivität des unkondensierten Körpers.
 Kolonne 4 Substantivität des Kondensationsprodukts.
 Kolonne 5 Differenz der beiden Substantivitäten.
 Kolonne 6 Verstärkung, berechnet in Prozenten, bezogen auf den unkondensierten Körper = 100 %.

1. o-Phenylendiamin-Derivate

1	2	3	4	5	6
1	14	8.37	13.63	5.26	61.64
26	28	12.50	19.63	7.13	57.04

2. m-Phenylendiamin-Derivate

1	16	8.37	11.30	2.97	35.48
26	29	12.50	16.68	4.18	33.44

3. Hydroxylamin

1	2	8.37	14.99	6.62	79.75
---	---	------	-------	------	-------

4. Hydrazin

1	7	8.37	14.09	5.72	68.91
---	---	------	-------	------	-------

5. Anthranilsäure

1	20	8.37	13.68	5.31	62.89
---	----	------	-------	------	-------

6. p-Phenylendiamin

1	18	8.37	16.70	8.33	100.22
---	----	------	-------	------	--------

7. o-Aminophenol

1	22	8.37	11.15	2.78	33.61
---	----	------	-------	------	-------

8. Aminoessigsäure

1	24	8.37	11.13	2.76	33.24
---	----	------	-------	------	-------

Verstärkung der Substantivität durch Verdoppelung der Molekülgröße

- Kolonne 1 Anthranilsäurederivat (Nummer).
 Kolonne 2 Nummer des 3,3'-Benzidindicarbonsäure-Derivates.
 Kolonne 3 Substantivität des Anthranilsäure-Derivates.
 Kolonne 4 Substantivität des 3,3'-Benzidindicarbonsäure-Derivates.
 Kolonne 5 Differenz der beiden Substantivitäten.
 Kolonne 6 Verstärkung in Prozenten, bezogen auf das Anthranilsäure-Derivat = 100 %.

1	2	3	4	5	6
31	37	17.46	32.63	15.17	87.70
32	38	25.13	46.18	21.05	80.42
33	39	12.59	27.17	14.58	116.20
34	40	26.22	42.49	16.27	62.57
35	41	12.82	14.60	1.78	13.90
36	42	22.59	25.06	2.47	10.92

Verstärkung der Substantivität durch den Ersatz der Aldehydgruppe durch eine Methylketongruppe

- Kolonne 1 Nummer des Aldehyd-Derivates.
 Kolonne 2 Nummer des Methylketon-Derivates.
 Kolonne 3 Substantivität des Aldehyd-Derivates.
 Kolonne 4 Substantivität des Methylketon-Derivates.
 Kolonne 5 Differenz der beiden Substantivitäten.
 Kolonne 6 Verstärkung, berechnet in Prozenten, bezogen auf das Aldehyd-Derivat = 100 %.

1	2	3	4	5	6
1	43	8.37	14.71	6.34	76.50
9	44	14.89	21.72	6.83	46.14
26	45	12.50	25.28	12.78	102.24
27	46	20.90	37.50	16.60	79.52

Verstärkung der Substantivität durch Komplexbildung mit Kupfer

- Kolonne 1 Nummer des Farbstoffs.
 Kolonne 2 Nummer des Komplexes.
 Kolonne 3 Substantivität des Farbstoffs.
 Kolonne 4 Substantivität des Komplexes.
 Kolonne 5 Differenz der beiden Substantivitäten.
 Kolonne 6 Verstärkung, berechnet in Prozenten, bezogen auf den Farbstoff
 = 100 %.

1	2	3	4	5	6
2	3	14.99	24.74	9.75	65.43
7	8	14.09	24.18	10.09	71.42
9	10	14.89	25.55	10.66	72.02
14	15	13.43	23.49	10.06	75.07
16	17	11.30	23.23	11.93	105.58
20	21	13.68	24.40	10.72	78.82
22	23	11.15	23.09	11.94	107.56
24	25	11.13	17.27	6.14	55.31
31	32	17.46	25.13	7.67	44.08
33	34	12.59	26.22	13.63	109.04
35	36	12.82	22.59	9.77	76.32
37	38	32.63	46.18	14.55	44.63
39	40	27.17	42.49	15.32	56.53
41	42	14.60	25.06	10.46	71.64
51	52	21.61	25.21	3.60	17.22
54	55	11.29	24.01	12.72	113.57
59	60	13.40	32.29	18.89	140.97
62	63	20.74	39.84	19.10	92.26
65	66	22.91	37.26	14.35	62.60
68	69	36.49	46.31	9.82	27.27

Verstärkung der Substantivität durch Komplexbildung mit Nickel, Zink und Kobalt

- Kolonne 1 Nummer des Farbstoffs.
 Kolonne 2 Nummer des Komplexes.
 Kolonne 3 Substantivität des Farbstoffs.
 Kolonne 4 Substantivität des Komplexes.
 Kolonne 5 Differenz der beiden Substantivitäten.
 Kolonne 6 Verstärkung, berechnet in Prozenten, bezogen auf den Farbstoff
 = 100 %.

Nickelkomplexe

1	2	3	4	5	6
2	4	14.99	27.44	12.45	82.89
9	11	14.89	26.66	11.77	79.52
54	56	11.29	20.41	9.12	81.42

Zinkkomplexe

1	2	3	4	5	6
2	6	14.99	25.00	10.01	67.18
9	13	14.89	25.00	10.11	68.31
54	58	11.29	20.41	9.12	81.42

Kobaltkomplexe

1	2	3	4	5	6
2	5	14.99	10.42	—4.57	—30.66
9	12	14.89	9.53	—5.36	—35.53
54	57	11.29	13.51	+2.22	+19.82
59	61	13.40	17.72	+4.32	+32.23
62	64	20.74	21.60	+0.86	+3.98
65	67	22.91	22.67	—0.24	—1.06

Zusammenfassung

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung des Einflusses der Komplexbildung auf die Substantivität von Azofarbstoffen und Formazylfarbstoffen.

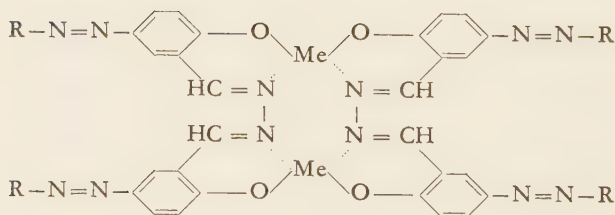
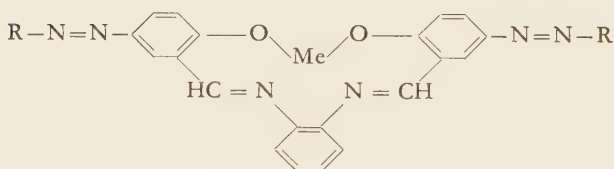
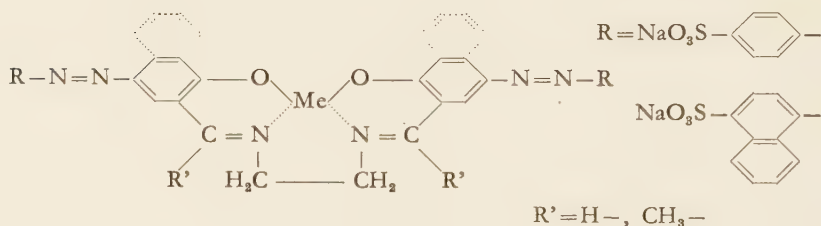
Zu diesem Zweck wurden eine größere Zahl von komplexbildenden Farbstoffen hergestellt und zwar sowohl solche mit den wichtigsten bisher bekannten komplexbildenden Systemen, als auch solche mit noch wenig untersuchten oder auch neuartigen komplexbildenden Gruppen.

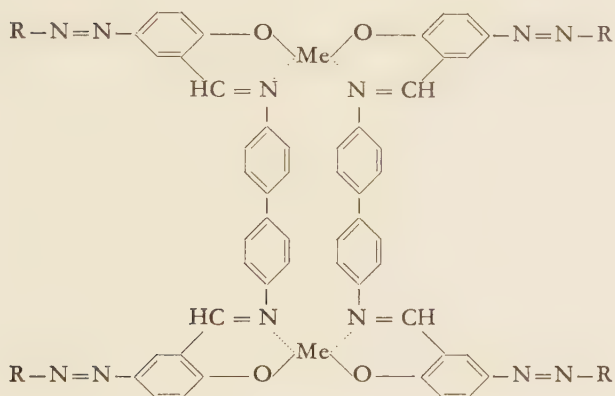
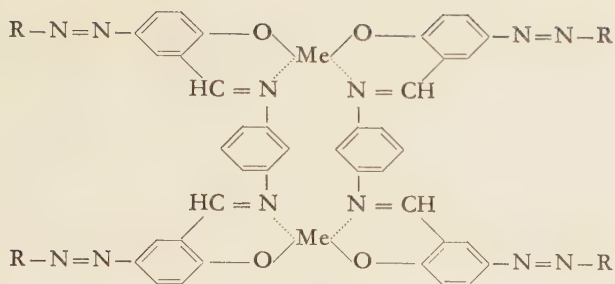
Die Farbstoffe wurden in ihre Kupfer-, Nickel-, Zink- und Kobaltkomplexe überführt und die Substantivität sowohl der Grundkörper als auch der Komplexe nach der Methode von P. Ruggli gemessen.

Die untersuchten Komplexe entsprechen folgenden Typen:

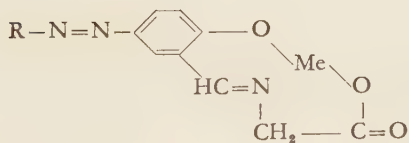
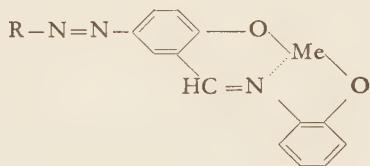
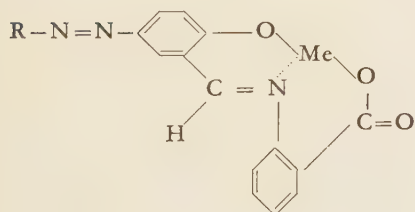
I. Komplexe mit externer komplexbildender Gruppe

- a) Das Metall gehört einem tricyclischen, o-kondensierten Nebenvale nzringsystem an.

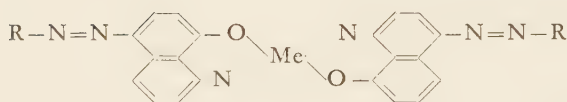
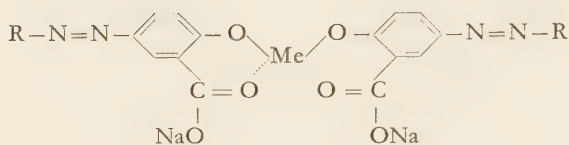
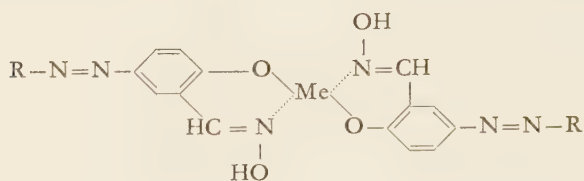




b) Das Metall gehört einem bicyclischen, o-kondensierten Nebenvalenzringsystem an.

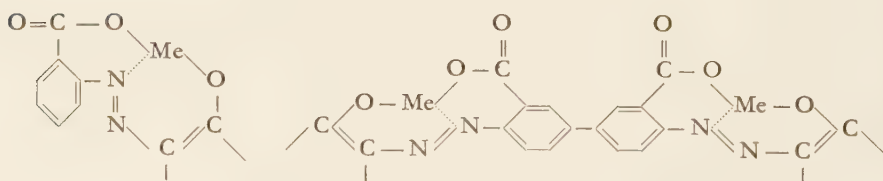


c) Das Metall gehört isolierten Nebenvalenzringen an.



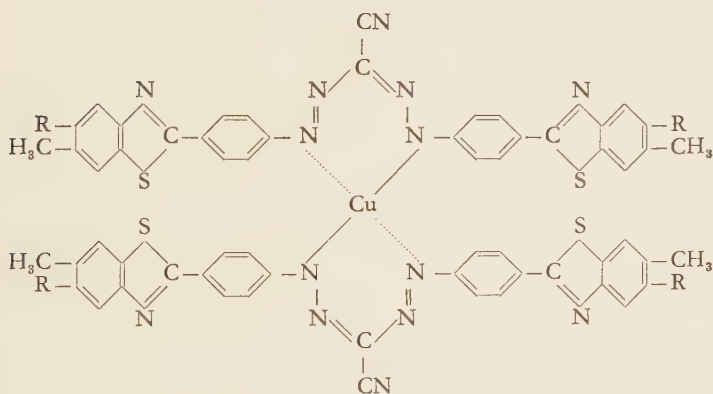
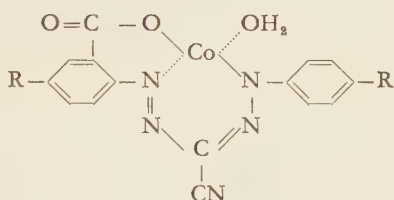
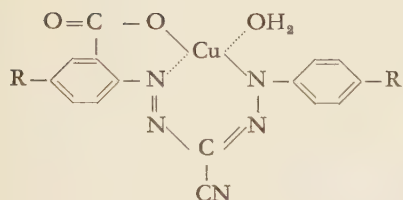
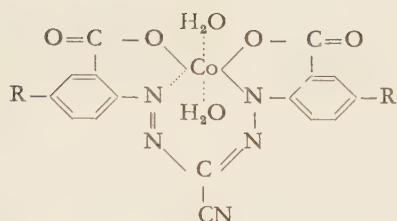
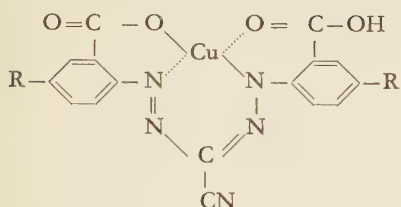
II. Farbstoffe, bei denen das Chromophorsystem an der Komplexbildung mitbeteiligt ist.

a) Azofarbstoffe



=Rest eines in o-Stellung kuppelnden Phenols oder einer Naphtholsulfosäure, bzw. des Enols des Sulfophenylmethylpyrazolons.

b) Formazylfarbstoffe



Es ergibt sich, daß die Komplexbildung mit Kupfer, Nickel und Zink stets eine Verstärkung der Substantivität hervorruft. Diese kann bis 140 % des metallfreien Farbstoffs erreichen. Bindende, quantitative Regeln aufzustellen ist nicht zulässig, da die Ruggliche Bestimmungsmethode nur zu relativen Werten führt. Überraschend ist der Befund, daß die Komplexbildung mit Kobalt z.T. nur eine relativ geringe Verstärkung der Substantivität hervorruft, z.T. sogar eine Herabminderung der Substantivität zur Folge hat.

Literaturverzeichnis

- 1) Theophrastus, h. pl. IV, 7.
«... Auch trage die Insel (Tylos) viele Baumwollbäume, deren Blätter gleich dem Weinstock, nur kleiner seien; Früchte aber haben sie nicht. Das Behältnis, worin die Wolle liegt, soll so groß als ein Frühlingsapfel und geschlossen sein. Wenn es reif werde, so springe es auf und man nehme die Wolle heraus, aus welcher man gemeine und köstliche Gewänder webt.»
(Zit. nach Übers. Sprengel, 1822).
- 2) Herodot, III, 47.
«... Er (der Harnisch) war aus leinen Garnen, mit vielen Tieren durchwirkt und mit Gold und Baumwolle ausgeziert. Ein jeder Faden macht ihn bewundernswürdig, denn ob er gleich zart ist, ist er doch aus dreißig bis sechzig Faden zusammengedreht, die alle deutlich zu unterscheiden sind. ...»
(Zit. nach Übers. Goldhagen, 1911).
- 3) Plinius, n. h. XII, 2.
«... Auf einem erhabenen Teile der Insel (Tylos) stehen Wolle tragende Bäume, jedoch von anderer Art als die bei den Serern vorkommenden. Sie haben unfruchtbare Blätter, welche man, wenn sie nicht zu klein wären, für Weinblätter halten könnte, tragen Fruchtköpfe, von dem Umfange eines Quittenapfels, welche bei der Reife bersten, und Ballen zarter Wolle enthalten, aus denen man Kleider von köstlichem Gewebe fertige. Man nennt die Bäume Gossypini. ...»
(Zit. nach Übers. Wittstein, 1881).
- 4) Rüst-Schoch «Textilwaren», Rascher-Verlag, Zürich 1951, pp. 28.
- 5) P. Pfeiffer, «Org. Molekülverbindungen», Stuttgart 1927, pp. 80, 249.
W. Scholl, Diss., Bonn 1936.
- 6) P. Pfeiffer, Th. Hesse, H. Pfitzner, W. Scholl, H. Thielert J. pr. (2), 149, 237 ff. (1937).
W. Scholl, Diss., Bonn 1936, pp. 45.
- 7) P. Pfeiffer, Th. Hesse u. a. 1. c. p. 238.
- 8) Vergl. 6) und 7) pp. 238, 287. W. Scholl, Diss., Bonn 1936 p. 54.
- 9) P. Pfeiffer, E. Lübke, T. Tsumaki, Ann. 503, 84–130 (1933).
- 10) P. Ruggli und Mitarbeiter: Helv. chim. Acta, 7, 496 (1924); 7, 507 (1924); 7, 514 (1924); 9, 364 (1926); Zusammenfassend: Koll.-Ztsch. 63, 130 (1933).
- 11) Neale, S. M., J. coll. Sci. 1, 371 (1946).
- 12) Limpricht, B. 11, 35, 40 (1878).
- 13) Franzen und Stieldorf, J. pr. Chem. (2), 76, 467 (1907).
- 14) W. Siegmund, M. 33, 1432 (1921).
- 15) Jellinek, «Das Hydrosulfit», Sammlung chem. und chem.-techn. Vorträge. Haller und Russina, Koll.-Ztschr. 30, 249 (1922).
R. Formhals, Ch. Ztg. 44, 869 (1920).
A. Fischli, Diss., Basel 1924, pp. 19.
- 16) E. Knecht und E. Hibbert, New reduction methods in volumetric analysis (1910).
- 17) Meyer, K. H., Textilber. 1928, 9, 573.

- 18) Gilbert, vgl. Vickerstaff «The physical Chemistry of Dying», London 1950, p. 159.
- 19) Ruggli und Lang, *Helv. chim. Acta* 19, 996, 1936.
- 20) Hodgson, J. *Soc. Dyers Col.* 1933, 49, 213.
Hodgson and Marsden, *ibid.* 1944, 60, 210.
- 21) Valkò, «Kolloidchemische Grundlagen der Textilveredlung», Berlin 1937.
- 22) Boulton and Morton, J. *Soc. Dyers Col.* 1940, 56, 146.
- 23) Rose, F. L., Privatmitteilung an Vickerstaff (1. c. p. 164).
- 24) Paine, Privatmitteilung an Vickerstaff (1. c. p. 164).
- 25) Zollinger, *Disc. Farad. Soc.* 16, 123 (1953).
- 26) Vickerstaff, 1. c. p. 168.
- 27) Schirm, J. *prakt. Chem.* 1935, 144, 69.
- 28) F. Iber, Diss., Basel 1952.
- 29) Tummeley, E. *Ann.* 251, 182 (1889).
- 30) Cox, E. G. J. *chem. Soc. London* 1935, 459; 1936, 775.
- 31) Pfeiffer, Breitle, . . . *Ann.* 503, 126 (1933).
- 32) Pfeiffer, Hesse et al. 1. c. p. 243; J. pr. (2), 145, 244 247.
- 33) Pfeiffer, H. Pfitzner et al. J. pr. (2), 145, 256.
- 34) Pfeiffer, H. Pfitzner et al. 1. c. p. 244, 253.
- 35) Ruggli, et al. *Helv. chim. Acta* 14, 127 (1931); 16, 858, 873 (1933).
- 36) Cajar, B. 31, 2807.
- 37) Haegle, B. 25, 2755.
- 38) Stahel, Peter, Diss., Basel 1950.
- 39) Ziegler, Herbert, Diss., Basel 1950.

CURRICULUM VITAE

Am 20. September 1925 wurde ich, Hermann, Friedrich, Berthold Burkhard als ältester Sohn des Hans Werner Burkhard, Kaufmann von Basel und Sumiswald (Kt. Bern) und der Martha, Elisabeth Burkhard, geb. Wuhrmann, in Basel geboren. Ich bin Bürger von Basel und Sumiswald (Kt. Bern). Ich besuchte in Basel die Schulen: Nach der Primarschule absolvierte ich die ersten drei Klassen des mathematisch-naturwissenschaftlichen Gymnasiums und anschließend eine Klasse der Realschule. Im Jahre 1940 begann ich mich im Institut Athenaeum auf die Maturitätsprüfung vorzubereiten, die ich im Frühjahr 1945 in Zürich bestand (Typus B). Um einen erweiterten Überblick über die Probleme der verschiedenen Gebiete der Naturwissenschaften zu erhalten, belegte ich die ersten drei Semester in der medizinischen Fakultät und besuchte Vorlesungen und Kurse folgender Herren Dozenten:

Prof. Dr. W. Vischer, Prof. Dr. G. Senn, Prof. Dr. M. Geiger-Huber, Prof. Dr. F. Verzàr, Prof. Dr. A. Portmann, Prof. Dr. H. Erlenmeyer, Prof. Dr. Edlbacher, Prof. Dr. P. Huber, Prof. Dr. G. Wolf-Heidegger, Prof. Dr. E. Ludwig und Prof. Dr. F. Bürki.

Im Wintersemester 1946/47 schrieb ich mich in der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät ein. Nachdem ich bei Herrn Prof. Dr. Erlenmeyer die anorganischen Arbeiten und Studien, wobei ich das Sommersemester 1948 in Zürich bei Herrn Prof. Dr. Schwarzenbach verbrachte, mit dem Hausexamen abgeschlossen hatte, begann ich im Frühjahr 1949 meine organischen Arbeiten im Institut von Herrn Prof. Dr. Reichstein. Das organische Vorexamen bestand ich Ende Wintersemester 1950/51. Im Sommersemester 1951 besuchte ich das physikalisch-chemische Praktikum und begann im Wintersemester 1951/52 die vorliegende Arbeit, die ich im Sommersemester 1954 abschloß. In diese Zeit fallen zwei Praktikas in der Industrie (im Sommer 1951 in der Textildruckerei «Holenstein» in Glarus und im

Herbst 1952 in den «Farbwerken Höchst» Frankfurt am Main). Die Nebenfachexaminas bestand ich in Mineralogie (Prof. Dr. E. Wenk), Geologie (Prof. Dr. L. Vonderschmitt) und physikalischer Chemie (Prof. W. Kuhn). Während diesem Zeitabschnitt meines Studiums besuchte ich Vorlesungen und Kurse folgender Herren Dozenten: Prof. Dr. H. Erlenmeyer, Prof. Dr. T. Reichstein, Prof. Dr. R. Wizinger, Prof. Dr. E. Schlittler, Prof. Dr. C. Grob, Prof. Dr. H. Mohler, Prof. Dr. M. Brenner, Prof. Dr. W. Kuhn, Prof. Dr. M. Reinhard, Prof. Dr. L. Vonderschmitt, Prof. Dr. J. Tomcsik, Prof. Dr. E. Salin, Prof. Dr. v. Dietze.

Ich gestatte mir, allen Herren Dozenten, deren Kurse und Vorlesungen ich besuchen durfte, für die mir gebotenen Möglichkeiten herzlichst zu danken, insbesondere aber gilt dies den Herren Prof. Dr. H. Erlenmeyer, Prof. Dr. T. Reichstein und Prof. Dr. R. Wizinger, die mir meine eigentliche Fachausbildung ermöglicht haben.